

EXPERIMENTELLE UNTERSUCHUNGEN
ZUR DESORPTION VON
SEKUNDÄRIONEN INDUZIERT DURCH
BESCHUSS MIT SCHWERIONEN VOM
ERLANGER TANDEMBESCHLEUNIGER

von
Peter Michael Dück
aus Hof an der Saale



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546215_0060

**EXPERIMENTELLE UNTERSUCHUNGEN
ZUR DESORPTION VON
SEKUNDÄRIONEN INDUZIERT DURCH
BESCHUSS MIT SCHWERIONEN VOM
ERLANGER TANDEMBESCHLEUNIGER**

**Den Naturwissenschaftlichen Fakultäten
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen - Nürnberg**

zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von

Peter Michael Dück

aus Hof an der Saale

Als Dissertation genehmigt von den Naturwissenschaftlichen
Fakultäten der Universität Erlangen-Nürnberg



Tag der mündlichen Prüfung:

2. Februar 1981

Vorsitzender der Promotionskommission: Professor Dr. H. Wegener

Erstberichterstatter:

Professor Dr. H. Voit

Zweitberichterstatter:

Professor Dr. K. Wien

Die vorliegende Arbeit stellt experimentelle Untersuchungen über einen neuen Desorptionsprozeß vor, der vor einigen Jahren von Macfarlane und Mitarbeitern beim Beschuß von festen Substanzen mit ^{252}Cf -Spaltfragmenten entdeckt worden war.

Alle bisherigen Untersuchungen zu diesem Prozeß waren ausschließlich mit ^{252}Cf -Spaltfragmenten als Primärionen durchgeführt worden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde erstmals ein Teilchenbeschleuniger als Primärionenquelle eingesetzt. Es zeigte sich, daß mit Primärionen, die geringere Masse und erheblich geringere Energie als Spaltfragmente besitzen, die gleichen Desorptionsphänomene beobachtet werden können. Damit waren Experimente mit einer definierten Primärionensorte und mit genau bekannter Primärionenenergie möglich.

Die Experimente wurden mit einem selbstentwickelten Flugzeit-Massenspektrometer durchgeführt. Gemessen wurden die Energieverteilungen und die Ausbeuten verschiedener Sekundärionen in Abhängigkeit von der Primärionenenergie und für verschiedene Primärionen. Die Untersuchungen wurden vorwiegend an organischen Proben vorgenommen.

Es wurde eine Methode entwickelt und getestet, mit der die Sekundärionenausbeuten für verschiedene Primärionenenergien gleichzeitig gemessen werden können.

Die experimentellen Ergebnisse werden mit den Aussagen verschiedener theoretischer Modelle verglichen.

Inhalt

1. Einführung	1
2. Vorüberlegungen zu den Experimenten	7
2.1 Verwendung eines Flugzeitspektrometers	7
2.2 Flugzeitgleichung und Massenauflösung	9
2.3 Akzeptanz	14
2.4 Transmission und Nachweiswahrscheinlichkeit	15
2.5 Schatteneffekt	17
2.6 Maximale Startrate	18
3. Allgemeiner experimenteller Aufbau	21
3.1 Flugzeitspektrometer	21
3.2 Probenhalter und Ziehelektrode	24
3.3 Sekundärionendetektor	27
3.4 Primärionendetektor	28
3.5 Startdetektor für hohe Zeitauflösung	29
3.6 Kollimatorsystem	30
3.7 Primärionenstrahl	31
3.8 Flugzeitelektronik	32
3.9 Probenherstellung	35
3.10 Probensubstanzen	35
a) Valin	35
b) Glutaminsäure	36
c) Gramicidin-D	37
4. Experimente und ihre Ergebnisse	39
4.1 Voruntersuchungen	40
4.2 Axiale Energieverteilungen der Sekundärionen	43
a) Spezielle experimentelle Bedingungen	43
b) Energieeichung	47
c) Experimentelle Ergebnisse	49

4.3	Sekundärionenausbeute	54
a)	Spezielle experimentelle Bedingungen	54
b)	Absolute und relative Ausbeute	60
c)	Experimentelle Ergebnisse	63
4.4	Methode zur Simultanmessung von Anregungsfunktionen	70
a)	Beschreibung des Verfahrens	71
b)	Experimenteller Aufbau	74
c)	Experimentelle Ergebnisse	77
4.5	Reproduzierbarkeit von Massenspektren und Abhängigkeit der Fragmentierung von Primärionenparametern	85
4.6	Desorption schwerer Moleküle	89
5.	Diskussion	93
5.1	Modellansätze zur HIID	93
a)	Das "high-temperature thermal pulse"-Modell	94
b)	Das "collective electronic perturbation"-Modell	96
c)	Das "thermalized ion explosion"-Modell	97
5.2	Vergleich der gemessenen axialen Energieverteilungen mit den Modellvorstellungen	99
5.3	Vergleich der gemessenen Anregungsfunktionen mit den Modellvorstellungen	104
a)	Verschiedene Parametrisierungen	104
b)	Diskussion im Rahmen der Modelle	112
6.	Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse	119
	Literaturverzeichnis	123
	Anhang	127
I.	Tabellen der gemessenen relativen Sekundärionenausbeuten	129
II.	Massenspektroskopische Untersuchungen an Triphenylphosphoniumsalzen	139
III.	Verzeichnis der HIID-Literatur	151

1. Einführung

Bestrahlt man eine dünne Metallfolie, die mit organischen Verbindungen kontaminiert ist, mit Spaltfragmenten einer ^{252}Cf -Spaltquelle, so werden positiv und negativ geladene Ionen emittiert. Bei diesen Ionen handelt es sich nicht nur um atomare Ionen und kleinere molekulare Ionen, sondern es können bei diesem Prozeß auch größere, komplexe Moleküle desorbiert und ionisiert werden. Dieser Effekt wurde vor wenigen Jahren von Macfarlane und Mitarbeitern entdeckt, die sofort erkannten, daß damit eine neue Methode gefunden war, Massenanalysen fester Substanzen vorzunehmen, wenn man diese als dünnen Film auf eine Trägerfolie aufbringt und die Folie zusammen mit einer ^{252}Cf -Quelle in ein Massenspektrometer einbaut. In einer 1974 veröffentlichten Arbeit [To74] konnten sie insbesondere zeigen, daß es mit der neuen Desorptionmethode möglich ist, von sogenannten "schwerverdampfbar" Substanzen, wie z.B. den Aminosäuren Arginin und Cystin, Massenspektren zu erhalten, in denen nicht nur eine Reihe von Fragmentionen, sondern praktisch das unzerstörte Molekül in Form von quasimolekularen Ionen auftritt. Quasimolekulare Ionen sind Ionen, die aus dem Molekül z.B. durch Protonisierung, Deprotonisierung oder Kationenanlagerung entstanden sind und eindeutig dem untersuchten Molekül zugeordnet werden können. Als "schwerverdampfbar" bezeichnet man solche Verbindungen, bei denen relativ starke zwischenmolekulare Kräfte die Moleküle aneinander binden (z.B. über Wasserstoffbrücken) und zu einem niedrigen Dampfdruck der Substanz führen, während die einzelnen Moleküle so fragil sind, daß sie beim Versuch, den Dampfdruck zu erhöhen (z.B. durch Wärmezufuhr), zerfallen.

Für schwerverdampfbare Verbindungen ist es in der herkömmlichen Massenspektroskopie, wo die Moleküle durch Elektronenstoß in der Gasphase ionisiert werden, nicht oder nur auf Umwegen (z.B. durch Derivatisierung der Verbindung) möglich, die molekulare Masse zu bestimmen. Für eine direkte Bestimmung sind spezielle "sanfte" Ionisierungsverfahren notwendig,

bei denen das Molekül unfragmentiert in die Gasphase überführt und ionisiert werden kann. Solche Verfahren sind erst in jüngerer Zeit in zunehmendem Maße entwickelt worden (z.B. Feld-desorption und Chemische Ionisation). Auch die oben beschriebene Methode ist zu den "sanften" Ionisierungsverfahren zu rechnen. Die Massenspektroskopie von schwerverdampfbaren Substanzen nimmt immer mehr an Bedeutung zu. Das läßt sich schon aus der Tatsache ersehen, daß die meisten Verbindungen, die in der Biochemie eine große Rolle spielen (z.B. Aminosäuren, Peptide, Nucleotide usw.), schwerverdampfbare sind. Auch in der Pharmakologie (z.B. bei der Untersuchung von Antibiotika) und in der Naturstoffchemie stößt man ständig auf schwerverdampfbare Substanzen.

Macfarlane und Mitarbeiter entwickelten ein Flugzeit-Massenspektrometer, das mit dem neuen Desorptions- und Ionisationsverfahren arbeitete [Ma76b], und nahmen Untersuchungen an einer Vielzahl verschiedener Substanzen vor. Ein Teil der Ergebnisse ist in Übersichtsartikeln zusammengefaßt ([Ma76a] und [Ma80]). Bei den Untersuchungen zeigten sich in den Massenspektren für positive und negative Sekundärionen eine Reihe von Charakteristika: Molekulare Ionen M^+ bzw. M^- (M ist die Molekülmasse) werden nur in wenigen Fällen beobachtet. Meist treten die quasimolekularen Massenlinien $[M+1]^+$ bzw. $[M-1]^-$ auf. Diese werden auf den Aufbruch des Dimers $2M$ mit H^+ -Transfer zurückgeführt [Ma76a]. Sehr häufig wird die Kationenanlagerung beobachtet (vorwiegend von Na^+). Neben diesen quasimolekularen Massenlinien zeigen sich zum Teil sehr zahlreiche Fragmentlinien, die bei unbekannten Proben wertvolle Strukturinformation liefern können. Sehr charakteristisch sind die in jedem Spektrum vorhandenen Wasserstofflinien H^+ , H_2^+ , H_3^+ bzw. H^- , sowie in den meisten Fällen ein ausgeprägter Na^+ -Peak. Praktisch nicht beobachtet werden bei organischen Proben deren atomare Bruchstücke, wie C^+ , N^+ und O^+ .

Als besonders wirkungsvoll erwies sich die neue Methode für den Nachweis sehr großer schwerverdampfbarer Moleküle; es gelang kürzlich die Desorption von Molekülen bis zu Massen,

die schwerer waren als 12000 amu [Ma80a]. Bezüglich dieser Eigenschaft ist die neue Methode bis heute [Mü80] anderen Methoden zur Desorption schwerverdampfbarer Verbindungen deutlich überlegen. Die Untersuchung sehr großer Moleküle hat eine Reihe interessanter Anwendungen. Als Beispiele seien hier nur die Untersuchungen an Chlorophyll-Stacks [Hu80] und Arbeiten zur Sequenzanalyse von blockierten DNA-Bruchstücken [McN80] erwähnt.

Für den Chemiker stellt sich die von Macfarlane und Mitarbeitern entdeckte und weiterentwickelte Methode als ein neues Verfahren zur Ionenerzeugung dar. Damit ist aber keineswegs gesagt, daß es auch neue physikalische Prozesse sein müssen, die zu der beobachteten Desorption und Ionisierung führen. Daß durch den Beschuß von Oberflächen mit Primärionen neutrale und elektrisch geladene Sekundärteilchen ausgelöst werden, ist keine völlig neue Erscheinung. Ein solcher Effekt ist seit längerer Zeit unter dem Namen "Sputtering" bekannt. Es existieren dazu bereits fundierte Theorien, die die Vielzahl an experimentellen Beobachtungen zu diesem Prozeß zum Teil sehr gut beschreiben können.

Die wohl umfassendste Theorie zum Sputtering stammt von Sigmund [Si69]. Darin wird davon ausgegangen, daß das einfallende Primärion durch elastische Stöße mit Targetatomen Stoßkaskaden auslöst, die sich zur Targetoberfläche fortpflanzen und dort Atome und kleinere Atom-Cluster herausschlagen. Sputtering spielt demzufolge in dem Energiebereich eine Rolle, wo die Primärionen ihre Energie durch Atom-Atom-Stöße abgeben ("nuclear stopping power"). Die nuclear stopping power hat ein Maximum bei etwa 50 bis 200 keV und fällt dann mit zunehmender Primärionenenergie rasch ab. Entsprechend nimmt auch die Sputterraten bei höherer Energie ab. Hinzu kommt, daß nur ein geringer Teil der emittierten Teilchen (etwa 10^{-3} bis 10^{-4} , vgl. z.B. [Oe75]) geladen ist, und somit für höhere Primärionenenergien mit nur sehr kleinen Sekundärionenausbeuten zu rechnen ist.

Die durchschnittliche Primärionenenergie von ^{252}Cf -Spaltfragmenten liegt zwischen 0.5 und 1 MeV/amu. In diesem Energiebereich verlieren die einfallenden Ionen ihre Energie über elastische Stöße mit den Targetelektronen ("electronic stopping power"); nuclear stopping power ist in diesem Bereich praktisch bedeutungslos. Demzufolge sagt die Theorie von Sigmund für den Beschuß mit ^{252}Cf -Spaltfragmenten nur sehr geringe Sekundärionenausbeuten voraus. Die experimentell beobachteten Ausbeuten, die für einige Sekundärionen durchaus mehrere zehn Prozent betragen [Fü77], sind um zwei bis drei Größenordnungen größer als für Sputtering zu erwarten wäre. Es liegt also nahe, hinter dem neuen Desorptionsmechanismus auch neue physikalische Prozesse zu vermuten. Gestützt wird diese Vermutung durch eine Reihe weiterer Beobachtungen: Beim Beschuß von reinen Metalloberflächen mit Spaltfragmenten wurden für Verunreinigungen, wie Na und K, die nur in Spuren vorhanden sein konnten, überraschend hohe Desorptionsraten gemessen, während für die Metallionen nur sehr geringe Desorptionsraten beobachtet wurden [Kr78]. Letztere deckten sich mit den Sputterraten, die sich aus der Sigmund-Theorie ableiten. Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit zeigen eine deutliche Korrelation zwischen dem Energieverlauf der Sekundärionenausbeuten und der electronic stopping power. Dies wurde inzwischen auch durch Messungen von Sundqvist und Mitarbeitern bestätigt [Su80]. Eine Reihe von neuesten Arbeiten ([Br78], [Br80], [Ol80], [Gr80], [Se80]) berichten über ungewöhnlich hohe Desorptionsraten für Alkalisalze, Eis und gefrorene Edelgase, die mit der electronic stopping power in Verbindung gebracht werden können.

Allerdings scheint eine sich vielleicht oben andeutende Unterscheidung zwischen Desorptionsphänomenen im Bereich der electronic stopping power und zwischen Sputtering im Bereich der nuclear stopping power auch nicht ganz den wahren Sachverhalt zu treffen. Benninghoven und Mitarbeiter [Be76] beobachteten beim Beschuß von Aminosäuren mit 2.5 keV Ar^+ -Ionen neben dem herkömmlichen Sputtering von atomaren Ionen auch die Desorption größerer molekularer Ionen, die sich aus einer Stoßkas-

kaden-Theorie nicht unmittelbar erklären läßt. Die Massenspektren der Sekundärionen zeigen in diesem Fall sehr viele Übereinstimmungen mit den Massenspektren, die für den Beschuß mit Spaltfragmenten erhalten werden. Dies ergaben auch andere Experimente beim Beschuß verschiedener Substanzen mit niederenergetischen (≤ 100 kV) Primärionen ([Wi80], [St80]).

Schon bald nach der Entdeckung der Desorption organischer Moleküle durch den Beschuß mit Spaltfragmenten wurden die ersten experimentellen Untersuchungen zum Verständnis des Desorptionsmechanismus begonnen. Dabei wurden vor allem die Eigenschaften der desorbierten Sekundärionen untersucht. Erste Messungen der Geschwindigkeiten senkrecht zur Probenoberfläche lieferten für Cs^+ - und Br^+ -Sekundärionen gaußförmige Verteilungen mit einer mittleren Geschwindigkeit $v = 0$ [Ma76]. Aus der Breite der Verteilungen wurde eine effektive Temperatur der Sekundärionen von etwa 6.5×10^4 K abgeschätzt. Basierend auf diesen Beobachtungen wurde ein Modell vorgeschlagen, bei dem die Desorption durch einen kurzzeitigen thermischen Puls hervorgerufen wird. Sorgfältigere Messungen der Geschwindigkeitsverteilungen für H^+ -, $^7\text{Li}^+$ - und Na^+ -Ionen [Fü77] sowie für eine Reihe anderer Sekundärionen ([Wi77] und [Be78]) ergaben asymmetrische Verteilungen. Die Maxima dieser Verteilungen lagen bei 2 bis 3 eV, die Halbwertsbreiten betrugen einige eV. Die Winkelverteilungen relativ zur Normalen der Probenoberfläche waren proportional zu $\cos^n \theta$ mit $n \approx 2.5$ [Fü77], deuteten also auf eine bevorzugte Emission in Vorwärtsrichtung hin. Die Geschwindigkeits- und Winkelverteilungen der Wasserstoffionen unterschieden sich deutlich von denen der anderen Sekundärionen: die H^+ -, H_2^+ - und H_3^+ -Ionen besaßen eine höhere mittlere Geschwindigkeit und die Verteilungen waren breiter; die Emission der H^+ -Ionen war stark vorwärtsgerichtet ($n \approx 5$). Diese Beobachtungen schienen im Widerspruch zu einer thermischen Desorption zu stehen, weswegen ein Modell vorgeschlagen wurde [Kr77a], bei dem die Desorption durch eine elektronische Störung des Oberflächenpotentials hervorgerufen wird.

Die oben erwähnten Experimente lieferten zwar Informationen über die desorbierten Sekundärionen, aber keine Aussagen darüber, in welcher Weise die Eigenschaften der Primärionen den Prozeß beeinflussen. Das war praktisch nicht möglich, da die Experimente ausschließlich mit ^{252}Cf -Spaltfragmenten als Primärionen durchgeführt wurden. Die Spaltfragmente aus einer ^{252}Cf -Quelle bestehen aus Ionen der verschiedensten Massen, die sich in zwei Gruppen mit einer mittleren Masse von etwa 105 bzw. 140 amu aufteilen. Die unterschiedlichen Energien, mit denen die Spaltfragmente emittiert werden, gruppieren sich um etwa 104 und 80 MeV. Alle Untersuchungen, die mit Spaltfragmenten als Primärionen unternommen werden, liefern nur Ergebnisse, die mit dieser Massen- und Energieverteilung gefaltet sind.

Für die experimentellen Untersuchungen der vorliegenden Arbeit wurde zum ersten Mal ein Teilchenbeschleuniger eingesetzt, um die Desorptionsphänomene unter eindeutigen Bedingungen für den Primärionenstrahl zu studieren. Der Beschleuniger bot dabei die Möglichkeit, die Primärionen einer einzigen Sorte mit definierter Masse und definierter Energie zu verwenden. Die Primärionenparameter konnten überdies sehr einfach variiert werden. Es war das Ziel der Arbeit, Eigenschaften der Sekundärionen, wie deren Geschwindigkeitsverteilung, und die Sekundärionenausbeute in Abhängigkeit von der Primärionenenergie und der Primärionensorte, zu studieren.

Der neue Desorptions- und Ionisationsmechanismus erhielt von verschiedenen Autoren verschiedene Namen ⁺⁾ . Im folgenden Text wird die Bezeichnung "schwerioneninduzierte Desorption" (HIID = Heavy Ion Induced Desorption) verwendet.

⁺⁾ Die gebräuchlichsten sind: " ^{252}Cf -Plasma Desorption" (PD) und entsprechend " ^{252}Cf -Plasma Desorption Mass Spectrometry" (PDMS), "Fission Fragment Induced Desorption" (FIID) und "(Fast) Heavy Ion Induced Desorption" (HIID).

2. Vorüberlegungen zu den Experimenten

2.1 Verwendung eines Flugzeitspektrometers

Bei allen bisher durchgeführten experimentellen Untersuchungen zur HIID wurden Flugzeitspektrometer zur Massentrennung der Sekundärionen verwendet. Zunächst verwundert das, da die Massenauflösung eines Flugzeitspektrometers (typisch schlechter als 1000) erheblich geringer ist als z.B. eines Magnetspektrometers (typisch einige tausend bis einige zehntausend). Zudem werden Magnetspektrometer und Quadrupolfilter von verschiedenen Herstellern funktionsfertig angeboten, während Flugzeitspektrometer im allgemeinen selbst entwickelt werden müssen.

Da aber die HIID an einem Institut für Kernphysik von Kernchemikern entwickelt wurde und auch in der Folgezeit Experimente zur HIID fast ausschließlich von Kernphysikern durchgeführt wurden, erscheint es wiederum naheliegend, daß Flugzeitspektrometer verwendet wurden. Flugzeitmessungen mit entsprechend guter Zeitauflösung gehören zur Standardmeßtechnik in der Kernphysik; Flugzeitspektrometer können relativ leicht aus vorhandenen Komponenten (Detektoren, Elektronik) zusammengebaut werden. So werden zumindest teure Anschaffungen von konventionellen Massenspektrometern vermieden.

Darüberhinaus gibt es aber durchaus eine ganze Reihe physikalischer Argumente, die das Flugzeitspektrometer zum geeigneten Instrument für die HIID werden lassen:

In einem Flugzeitspektrometer werden die erzeugten Ionen mit der Masse m und der Ladung e durch eine elektrische Spannung U auf die definierte Energie $e \cdot U$ beschleunigt. Danach durchlaufen sie eine feldfreie Driftstrecke bekannter Länge. Aus der gemessenen Laufzeit läßt sich ihre Geschwindigkeit und über die Beziehung

$$(2.1) \quad \frac{1}{2} m \cdot v^2 = e \cdot U$$

das Verhältnis m/e bestimmen. In den weitaus meisten Fällen sind die Ionen einfach geladen, wodurch mit m/e auch die Masse m bekannt ist. Die Ionen werden in dem Spektrometer nur durch elektrostatische Felder beeinflusst; die Flugbahnen verschiedener Ionen hängen somit nicht von m/e ab. Mit einem Flugzeitspektrometer können so beliebige Massenbereiche erfaßt werden ohne am Spektrometer Veränderungen vorzunehmen. Diese Eigenschaft ist für die HIID interessant, da die HIID besonders erfolgreich bei der Massenspektroskopie sehr schwerer Ionen eingesetzt werden kann.

Flugzeitspektrometer besitzen eine hohe Transmission (meist besser als 50 %), da die Massentrennung der Ionen nicht, wie bei Magnetspektrometern, durch eine teilweise Selektion der Ionen nach verschiedenen Flugbahnen erfolgt (wodurch die Transmission auf typisch 10^{-4} bis 10^{-5} beschnitten wird), sondern über die Laufzeit der Ionen, wodurch im Prinzip alle erzeugten Ionen zur Messung verwendet werden. Bei der HIID ist eine hohe Transmission erforderlich, da die Sekundärionenströme gering sind, was in erster Linie darauf beruht, daß nur mit geringen Primärionenströmen gearbeitet werden kann. Bei Verwendung eines ^{252}Cf -Präparats als Primärionenquelle ist der Primärionenstrom durch die Quellenstärke limitiert (auf etwa 10^4 bis 10^5 Primärionen/s), bei Verwendung eines Teilchenbeschleunigers dadurch, daß bei größeren Primärionenströmen die meist empfindlichen Proben thermisch zerstört werden. In keinem Fall dürften für eine Primärionensorte erheblich höhere Ionenströme als einige zehntausend Sekundärionen/s erwartet werden.

Bei der HIID läßt sich die Flugzeitmessung relativ leicht durchführen. Nicht nur das Stoppsignal erhält man einfach, indem man das Sekundärion in einem geeigneten Detektor auffängt, sondern auch der Startzeitpunkt läßt sich bis auf eine Konstante bestimmen, indem man das Primärion, oder bei Verwendung einer ^{252}Cf -Quelle gegebenenfalls das gleichzeitig entstehende Rückstoßteilchen, nachweist.

Neben der Massenanalyse erlaubt ein Flugzeitspektrometer durch geringe Modifikationen die Bestimmung weiterer Meßgrößen, wie z.B. Energie- und Winkelverteilungen der Sekundärionen (vgl. [Fü77]). Alle im Verlauf dieser Arbeit durchgeführten Experimente wurden deshalb mit einem Flugzeitspektrometer durchgeführt, das in seinem Aufbau flexibel war und den verschiedenen Erfordernissen leicht angepaßt werden konnte.

2.2 Flugzeitgleichung und Massenauflösung

In Abbildung (A2.1) ist der Aufbau eines einfachen Flugzeitspektrometers skizziert, wie es für HIID-Experimente Verwendung findet. Für ein solches Spektrometer werden in diesem Abschnitt die Gleichungen diskutiert, durch die die Flugzeit der Sekundärionen und das Massenauflösungsvermögen bestimmt sind.

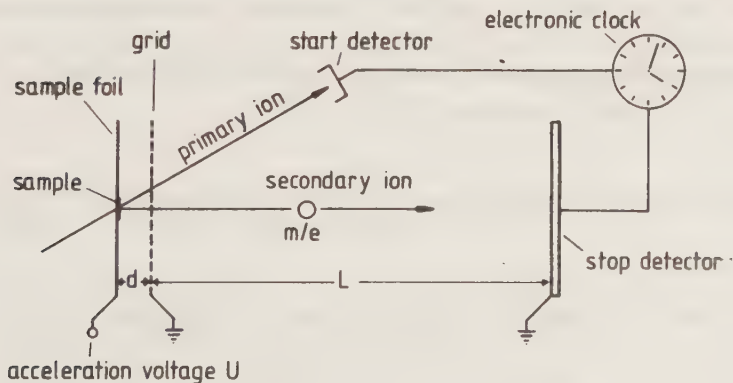


Abb. (A2.1): Schematischer Aufbau eines einfachen Flugzeitspektrometers.

Die Sekundärionen mit der Masse m und der Ladung e starten vom Probenträger, der auf der Spannung U liegt, und werden im elektrischen Feld zwischen dem Probenträger und dem geretzten Ziehgitter über eine Distanz d beschleunigt. Sie durchlaufen die feldfreie Driftstrecke mit der Länge L und werden im Stopdetektor nachgewiesen. Zu berücksichtigen ist noch, daß die Sekundärionen beim Start eine kinetische Anfangsenergie ϵ besitzen, die durch den Desorptionsprozeß bestimmt ist. Die zugehörige Geschwindigkeit, genauer deren Komponente parallel zur Spektrometerachse, beeinflußt die Flugzeit. Etwas salopp ausgedrückt: die "Axialenergie" $\epsilon_{||}$ addiert sich zur Beschleunigungsenergie $e \cdot U$. Die Gleichung für die Flugzeit durch das Spektrometer läßt sich leicht ausrechnen:

$$(2.2) \quad t = \frac{m}{e} \cdot \frac{d}{U} \sqrt{\frac{2}{m}} (\sqrt{e \cdot U + \epsilon_{||}} - \sqrt{\epsilon_{||}}) + \sqrt{\frac{m}{2}} \frac{L}{\sqrt{e \cdot U + \epsilon_{||}}}.$$

Für praktische Zwecke separiert man die Bestimmungsgröße m/e der Sekundärionen von den Parametern des Spektrometers ab (wobei man stillschweigend voraussetzt, daß für Sekundärionen verschiedener Ladung $\epsilon_{||}$ gleich ist) und erhält mit $u_{||} = \epsilon_{||}/e$ die Beziehung:

$$(2.3) \quad t = \sqrt{2 \frac{m}{e}} \cdot T(u_{||}), \quad \text{mit} \quad T(u_{||}) = \frac{d}{U} (\sqrt{U + u_{||}} - \sqrt{u_{||}}) + \frac{1}{2} \cdot \frac{L}{2\sqrt{U + u_{||}}}.$$

Gibt man die Abstände d und L in mm, die Spannungen U und $u_{||}$ in kV, die Ionenladung e in Einheiten der Elementarladung und die Masse m in amu an, so erhält man die Flugzeit in ns über folgende Gleichung:

$$(2.4) \quad t = 4.552829 \cdot \sqrt{\frac{m}{e}} \cdot T(u_{||}) \cdot \frac{\text{ns}}{\text{mm}} \cdot \sqrt{\frac{\text{keV}}{\text{amu}}}.$$

Die Konstante ist auf 3×10^{-6} genau, zu ihrer Berechnung wurden die physikalischen Konstanten aus [HB74] entnommen.

Der erste Summand in Gleichung (2.2) ergibt die Beschleunigungszeit, die vor allem die Zeitverschmierung der Flugzeitpeaks bestimmt; der zweite Summand ergibt die Driftzeit, die die Separation der Flugzeitpeaks für verschiedene Massen bewirkt. Flugzeitpeaks, die sich in ihrer Masse um δm unterscheiden, gehen dort ineinander über, wo die langsamen Ionen der Masse m mit Anfangsenergien $\epsilon_1 < \epsilon_1$ und die schnellen Ionen der Masse $m + \delta m$ mit Anfangsenergien $\epsilon_1 > \epsilon_2$ überlappen (vgl. Abbildung (A2.2)).

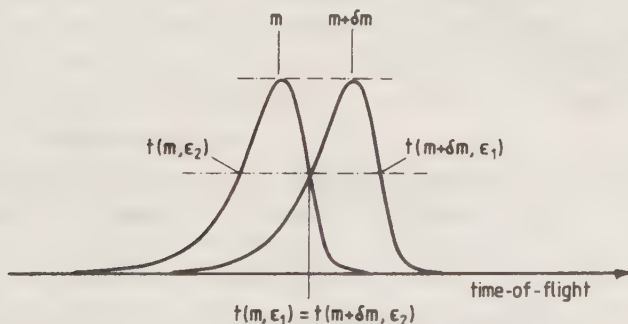


Abb. (A2.2): Bedingung für zwei Massenlinien, die gerade noch getrennt werden (FWHM).

Aus der Bedingung $t(m, \epsilon_1) = t(m + \delta m, \epsilon_2)$ läßt sich das massenunabhängige Auflösungsvermögen $m/\delta m$ bestimmen:

$$(2.5) \quad m/\delta m = \frac{T(u_2)^2}{T(u_1)^2 - T(u_2)^2} \quad ,$$

mit $u_1 = \epsilon_1/e$ und $u_2 = \epsilon_2/e$. Für kurze Beschleunigungsstrecken d und lange Driftstrecken L strebt das Auflösungsvermögen gegen den Grenzwert $U/(u_2 - u_1)$.

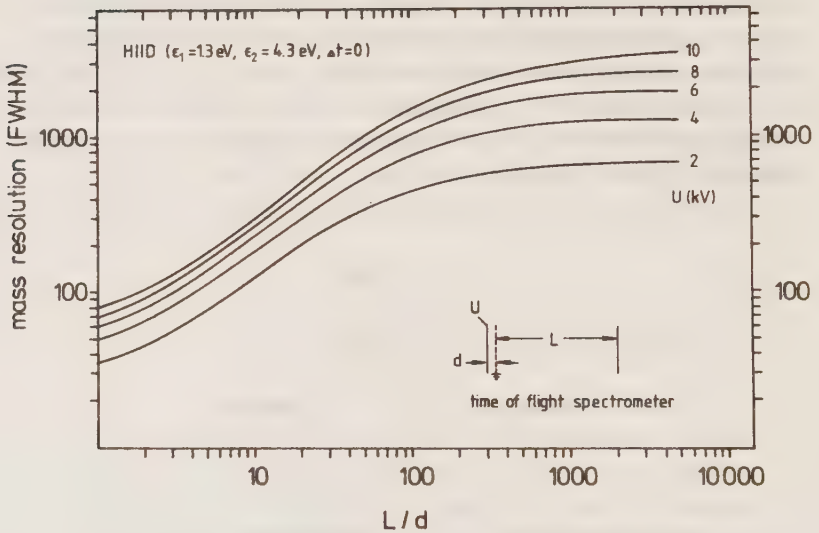


Abb. (A2.3): Massenauflösungsvermögen als Funktion der Spektrometergeometrie (für eine apparative Zeitauflösung $\Delta t = 0$).

In Abbildung (A2.3) ist das Auflösungsvermögen $m/\delta m$ als Funktion des Geometrieverhältnisses L/d und der Beschleunigungsspannung U dargestellt. Zugrundegelegt ist eine Axialenergieverteilung für die Sekundärionen, wie sie von Fürstenau und Mitarbeitern gemessen wurde [Fü77], mit $\epsilon_1 = 1.3 \text{ eV}$ und $\epsilon_2 = 4.3 \text{ eV}$ (was die FWHM-Auflösung liefert). Man erkennt vor allem, daß es wenig sinnvoll ist, Flugzeitspektrometer mit langen Driftstrecken zu bauen. Bei einem d von einigen mm erreicht man bereits annähernd maximale Auflösung für Driftstrecken von etwa 2 m.

Bisher wurde noch nicht berücksichtigt, daß eine Verbreiterung der Flugzeitpeaks nicht allein durch die Anfangsenergieverschmierung, sondern auch durch die Zeitauflösung der Apparatur bedingt ist. Diese setzt sich zusammen aus der Auflösung der verwendeten Start- und Stopdetektoren und der Meßelektronik. Hinzu kommt bei der HIID, daß der Startzeitpunkt über die Primärionen gemessen wird, die auch eine gewisse Geschwindigkeitsverschmierung aufweisen. Dadurch treten Zeitunterschiede für verschiedene Primärionen auf, die in die Zeitauflösung eingehen. Eine endliche Zeitauflösung führt dazu, daß die Massenauflösung nicht mehr massenunabhängig ist, sondern für kleinere Massen zunehmend schlechter ist als die nach Gleichung (2.5) berechnete, die nur für sehr schwere Massen erreicht wird. Das ist in Abbildung (A2.4) demonstriert. Man lernt, daß eine Zeitauflösung von etwa 1 ns ausreichend ist, um für Massen schwerer als 100 Masseneinheiten annähernd optimale Auflösung zu erhalten.

Die Massenauflösung von Flugzeitspektrometern läßt sich verbessern, indem man die Sekundärionen an einem elektrostatischen Spiegel reflektiert. Dabei legen Ionen mit höherer Anfangsenergie während der Reflexion eine weitere Strecke zurück als langsamere Ionen. Bei entsprechender Bauweise läßt sich damit erreichen, daß Ionen mit verschiedener Anfangsenergie gleichzeitig den Stopdetektor erreichen. In [Ka71] ist ein solches "Reflektron" beschrieben, das Fokussierung zweiter Ordnung erlaubt. Nach eigenen Rechnungen sollte mit einer solchen Anordnung für HIID-Bedingungen eine Massenauflösung $m/\delta m \gtrsim 5000$ erreichbar sein.

Aus der Flugzeitgleichung (2.2) läßt sich ablesen, wie man mit einem Flugzeitspektrometer die Verteilung der Axialenergie bestimmen kann. Dazu muß man die Linienform der Flugzeitpeaks analysieren und entsprechend (2.2) in die $\epsilon_{||}$ -Verteilung umrechnen (vgl. dazu [Fü77] und Abschnitt 4.2 dieser Arbeit).

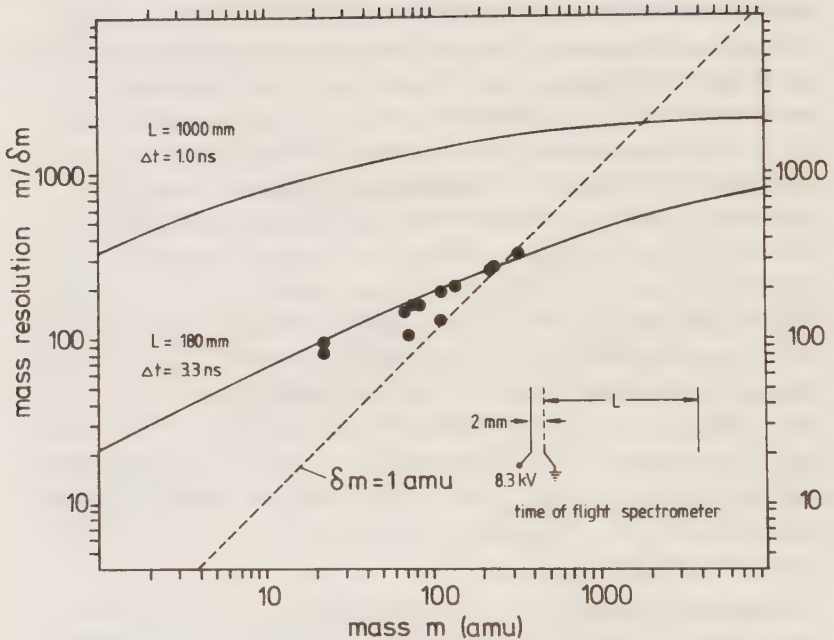


Abb. (A2.4): Massenabhängigkeit der Massentrennung für endliche Zeitauflösung und verschiedene Spektrometergeometrien. Die Punkte sind experimentell bestimmte Werte.

2.3 Akzeptanz

Die Anfangsgeschwindigkeit, mit der die Sekundärionen bei der HIID desorbiert werden, zerfällt in eine axiale Komponente und eine Komponente senkrecht zur Spektrometerachse, die Radialkomponente. Erstere führt zu einer Verbreiterung der Flugzeitpeaks, während letztere eine räumliche Aufweitung des Sekundärionenstrahls im Spektrometer bewirkt. Deren Durchmesser läßt sich leicht angeben, wenn man die Verteilung der "Radialenergie" kennt. Er berechnet

sich als Produkt aus Radialgeschwindigkeit und Flugzeit; für die Radialenergie $\epsilon_{\perp}$ erhält man unter Verwendung der Gleichung (2.2) ($u_{\parallel}$ gegenüber U vernachlässigt)

$$(2.6) \quad D = 2 \cdot \sqrt{\frac{u_{\perp}}{U}} (2d + L), \quad \text{mit} \quad u_{\perp} = \epsilon_{\perp} / e.$$

Die Akzeptanz des Flugzeitspektrometers wird durch das Quadrat des Verhältnisses von Stopdetektordurchmesser zum Durchmesser D bestimmt.

Das Flugzeitspektrometer kann zur Bestimmung der Radialenergie verwendet werden, wenn man die Sekundärionenintensität in Abhängigkeit von der Akzeptanz mißt (vgl. [Fü77]). Dazu muß die Akzeptanz durch eine variable Blende vor dem Stopdetektor verändert werden.

2.4 Transmission und Nachweiswahrscheinlichkeit

Die Transmission eines einfachen Flugzeitspektrometers (entsprechend Abbildung (A2.1)) ist durch die Akzeptanz des Spektrometers und die Transmission des Beschleunigungsgitters bestimmt. Für einige Experimente sind weitere Gitter notwendig (z.B. zur Nachbeschleunigung der Sekundärionen). In diesem Fall ist die Transmission durch sämtliche Gitter zu berücksichtigen. Man nimmt an, daß sich diese als Produkt der einzelnen Gittertransmissionen ansetzen läßt; dabei werden mögliche Korrelationen der Gitter aufgrund ihrer räumlichen Anordnung vernachlässigt.

Die Nachweiswahrscheinlichkeit des Flugzeitspektrometers ist durch die Nachweiswahrscheinlichkeit des Stopdetektors und der zugehörigen Elektronik bestimmt. Als Detektoren werden im allgemeinen Elektronenvervielfacher in plattenförmiger Anordnung verwendet. Die Funktionsweise und die Eigenschaften dieser Detektoren, die auch als CEMAs (Channel Electron Multiplier Arrays) bezeichnet werden, sind in

einem kürzlich erschienen Artikel zusammengestellt [Wi79]. Die Detektoren sind besonders als Stopdetektoren in Flugzeitspektrometern geeignet, da sie den Nachweis sehr schwerer Ionen (einige 1000 amu) ermöglichen und vor allem weil sie extrem kurze Signal-Anstiegszeiten besitzen (< 1 ns) und somit gute Zeitauflösung garantieren. Ihr entscheidender Nachteil besteht darin, daß ihre Nachweiswahrscheinlichkeit, speziell für schwere Ionen, nur unzureichend bekannt ist.

Zur Nachweiswahrscheinlichkeit der Elektronenvervielfacher gibt es zwar eine Reihe von experimentellen Untersuchungen (vergleiche die Zusammenstellung von Macau und Mitarbeitern [Ma76c]), doch sind die Daten zum Teil sehr widersprüchlich. Dies hängt sicher mit der grundsätzlichen Schwierigkeit zusammen, solche Daten zu ermitteln, aber auch mit der Tatsache, daß die Nachweiswahrscheinlichkeit, genauso wie die Verstärkung dieser Detektoren, stark von der Vorgeschichte, sprich der Oberflächenbelegung mit Restgasen und der Strahlenschädigung, abhängt. Die Daten, die in [Ma76c] zusammengestellt sind, wurden nicht für CEMAs ermittelt, sondern für Detektoren, die nur aus einem einzigen Vervielfacherkanal bestehen. Bei diesen Detektoren steigt die Nachweisempfindlichkeit mit zunehmender Ionenenergie für leichte Ionen (typisch H^+) steil an und geht ab etwa 3 keV in eine Sättigung über, deren Absolutwert bei etwa 60 % bis 85 % liegt [Fi77]. Für schwerere Ionen ist nicht die Energie, sondern die Geschwindigkeit ausschlaggebend, was auch durch eigene Messungen qualitativ bestätigt wurde [Ma77].

Will man die Nachweiswahrscheinlichkeit einzelner Kanäle auf CEMAs übertragen, so müßte man diese mit dem Verhältnis von aktiver Fläche (Summe aller Mikrokanalquerschnitte) zur Gesamtfläche multiplizieren. Dieses Verhältnis beträgt im allgemeinen etwa 56 %. Panitz und Mitarbeiter [Pa76] haben jedoch gezeigt, daß die tatsächliche aktive Fläche größer ist, und unter gewissen Bedingungen fast 100 % betragen dürfte.

Der Autor ist deshalb der Meinung, daß aus den gegenwärtig verfügbaren Daten die Nachweiswahrscheinlichkeit von CEMAs nur grob abgeschätzt werden kann. Im Sättigungsbereich dürfte sie zwischen 35 % und 100 % liegen.

Die Nachweiswahrscheinlichkeit der CEMA-Elektronik hängt sehr empfindlich von den elektronischen Schwellen der dahintergeschalteten Diskriminatoren ab. Diese können nicht eindeutig gesetzt werden, da die Impulshöhenverteilung der CEMA-Signale im allgemeinen zwischen Rauschen und Signal kein Minimum besitzt, sondern kontinuierlich exponentiell abfällt. Ein besseres Verhalten zeigen lediglich sogenannte Chevrons (speziell gebaute Doppel-CEMas) [Wi79]. Auch ist noch nicht geklärt, ob verschiedene Ionen unter Umständen verschiedene Impulshöhenverteilungen liefern.

Unter den geschilderten Voraussetzungen erscheint es unmöglich, mit CEMAs, die sonst sehr brauchbare Ionendetektoren sind, absolute Sekundärionenausbeuten zu bestimmen. Insbesondere lassen sich Sekundärionenausbeuten, die mit verschiedenen Apparaturen gemessen werden, nur schwer miteinander vergleichen.

2.5 Schatteneffekt

Der Effekt, der im folgenden aus ersichtlichen Gründen "Schatteneffekt" genannt wird, ist typisch für die wohl am häufigsten angewandte Methode hochauflösender Zeitmessung: die Umwandlung der zu bestimmenden Zeitdifferenz in ein Spannungssignal mit einer Amplitude, die zur Zeitdifferenz proportional ist. Dafür sind von verschiedenen Herstellern entsprechende Elektronikmodule verfügbar (TAC = Time to Amplitude Converter, bzw. TPHC = Time to Pulse Height Converter). Diese können jeweils nur ein Zeitereignis analysieren, das heißt nach einem Startsignal wird nur das jeweils erste folgende Stoppsignal akzeptiert. Übertragen auf die Funktion

eines Flugzeit-Massenspektrometers bedeutet das, daß von den Sekundärionen, die beim Durchgang eines Primärions durch die Probe desorbiert werden, jeweils nur das mit der kleinsten Masse nachgewiesen wird, da es zuerst den Stopdetektor erreicht. Ist also die Wahrscheinlichkeit groß, daß ein Primärion statistisch oder korreliert mehrere Sekundärionen verschiedener Massen auslöst, dann ist die Nachweiswahrscheinlichkeit jeweils für die leichteren Ionen größer, die schwereren werden also "im Schatten" der leichteren nur mit geringerer Intensität aufgezeichnet.

Eine einfache Methode, die Intensität einer einzelnen Massenlinie genau zu bestimmen, besteht darin, das Startsignal elektronisch soweit zu verzögern, daß mögliche Stoppsignale leichter Ionen vor dem Startsignal beim TAC eintreffen. Damit wird also das Stoppsignal des untersuchten Ions das erste, das der TAC registriert, und seine Intensität wird nicht durch den Schatteneffekt verfälscht. Eine weitere Möglichkeit wird in [Fü78] angedeutet.

2.6 Maximale Startrate

Bei Flugzeit-Massenspektrometern ist die maximale Startrate durch die Flugzeit des langsamsten, also des schwersten Sekundärions bestimmt, das noch nachgewiesen werden soll. Folgen die Startereignisse in kürzerem Zeitabstand aufeinander, und wird bei einem Start ein schweres Ion desorbiert, während beim folgenden Start ein leichtes Ion desorbiert wird, so kann das leichte Ion das schwere im Spektrometer überholen und damit ein falsches Stoppsignal auslösen. Das führt zu statistischem Untergrund im Massenspektrum.

Bei Verwendung eines radioaktiven Präparats oder eines kontinuierlichen Beschleunigerstrahls als Primärionenquelle sind die Startereignisse durch den Durchgang eines einzelnen Primärions durch die Probe definiert. Bei Flugzeitspektrometern

ist damit der Primärionenstrom und folglich der Sekundärionenstrom limitiert. Ein Beispiel soll dies erläutern: In einem Spektrometer mit 1 m Driftstrecke und 8 kV Beschleunigungsspannung beträgt die Laufzeit für ein Ion der Masse 2000 amu etwa 36 μ s. Die maximale Startrate darf damit 27.7 kHz nicht überschreiten. Bei einer realistischen totalen Desorptionsrate von 2.4 Sekundärionen pro einfallendem Primärion [Fü77] beträgt der Sekundärionenstrom 6.6×10^4 Ionen/s entsprechend 10^{-14} A.

Mit einem Teilchenbeschleuniger darf der Sekundärionenstrom erhöht werden, wenn man einen gepulsten Strahl verwendet. In diesem Fall ist das Starterereignis durch das Auftreffen eines Teilchenpulses, also durch mehrere Primärionen innerhalb eines sehr kurzen (≈ 1 ns) Zeitintervalls, definiert. Je nach Leistungsfähigkeit des Pulsungssystems ist eine Steigerung des Sekundärionenstroms um einen Faktor 100 bis 1000 gegenüber dem kontinuierlichen Betrieb erlaubt.

3. Allgemeiner experimenteller Aufbau

In diesem Kapitel wird der allgemeine experimentelle Aufbau beschrieben, wie er mit jeweils geringfügigen Modifikationen bei allen Experimenten dieser Arbeit verwendet wurde. Die Modifikationen sind dann bei den Beschreibungen der einzelnen Experimente genauer erläutert.

3.1 Flugzeitspektrometer

Für die HIID-Experimente mit dem Beschleunigerstrahl wurde ein Flugzeitspektrometer entwickelt, das komplett in eine bereits vorhandene Streukammer für kernphysikalische Experimente eingebaut werden konnte. Diese Kammer hatte einen Durchmesser von 60 cm, so daß bei einer Anordnung mit dem HIID-Target in der Kammermitte ein Spektrometer mit maximal 20 cm Driftstrecke Platz fand. Diese Anordnung erwies sich als besonders günstig, da die Streukammer so ausgelegt war, daß beliebige experimentelle Aufbauten auf Reitern in Schwalbenschwanzriefen montiert werden konnten, die sternförmig vom Kammermittelpunkt ausgingen. Längere Driftstrecken hätten eine völlig andere Montage in der Kammer oder den Ansatz eines Flugrohres an einen Seitenflansch der Kammer notwendig werden lassen. Bei den Experimenten mußten sowieso möglichst kurze Flugstrecken gewählt werden, da die volle Akzeptanz des Flugzeitspektrometers erforderlich war. Außerdem zeigten Vorüberlegungen (vgl. Abbildung (A2.4)), daß mit kurzen Driftstrecken (≈ 15 cm) die Trennung einer Masseneinheit im Massenbereich bis etwa 300 amu möglich ist, sofern eine hinreichende Zeitauflösung ($\lesssim 1$ ns) erreicht wird. Diese Massenauflösung war für die geplanten Experimente, in denen nur leichtere Moleküle untersucht werden sollten, völlig ausreichend.

Das Spektrometer bestand aus vier Teilen, die jeweils auf Reitern montiert waren: Probenhalter und Ziehelektrode, Sekundärionendetektor, Anodenplatte des Sekundärionendetektors

sowie Startdetektor. Die Reiter waren so gefertigt, daß die Probenoberfläche, das Beschleunigungsgitter und der Stopdetektor auf einer Achse parallel zueinander justiert wurden, wenn die Reiter in eine Schwalbenschwanzriefe eingebaut wurden. Die Schemazeichnung in Abbildung (A3.1) zeigt den Aufbau des Flugzeitspektrometers mit seinen Zusatzeinrichtungen. Zu diesen gehören ein Kollimatorsystem zur Ausblendung eines gebündelten Primärionenstrahls, ein Faradaycup und ein ZnS-Leuchtschirm zur Optimierung des Primärionenstrahls und ein α -Präparat (^{241}Am) zur Energieeichung des Primärionendetektors. Flugzeitspektrometer, Kollimator und α -Präparat wurden auf einem Drehteller am Kammerboden montiert, Strahlenmonitor und Startdetektor auf einem Drehteller am Kammerdeckel. Beide Drehteller waren voneinander unabhängig um den Kammermittelpunkt drehbar (unter Vakuum). Dadurch konnte der Startdetektor aus dem direkten Beschleunigerstrahl geschwenkt werden, um ihn zur Eichung vor das α -Präparat zu bringen. Faradaycup und ZnS-Schirm konnten vor dem Target in den Primärionenstrahl gebracht werden. Damit war die Probe während der Strahloptimierung, die bei relativ hohem Primärionenstrom erfolgte, vor Zerstörung geschützt. Der Drehteller am Kammerboden konnte zwar nur geringfügig gedreht werden (wegen der Spannungszuführungen für die Ziehelektrode und den Stopdetektor), doch konnte dadurch das Blendensystem aus dem Strahl gefahren werden, was zur Strahloptimierung notwendig war. Während der Messungen wurden das Spektrometer, der Kollimator und der Primärionendetektor so eingestellt, daß der Winkel zwischen dem einfallenden Primärionenstrahl und der Spektrometerachse 30° betrug. Die Driftstrecke der Sekundärionen war bis auf eine Öffnung für den Austritt des Primärionenstrahls durch ein Metallrohr abgeschirmt, damit dieser Raum feldfrei blieb, und die Ionenbewegung nicht durch Streufelder der Spannungszuführungen gestört wurde.

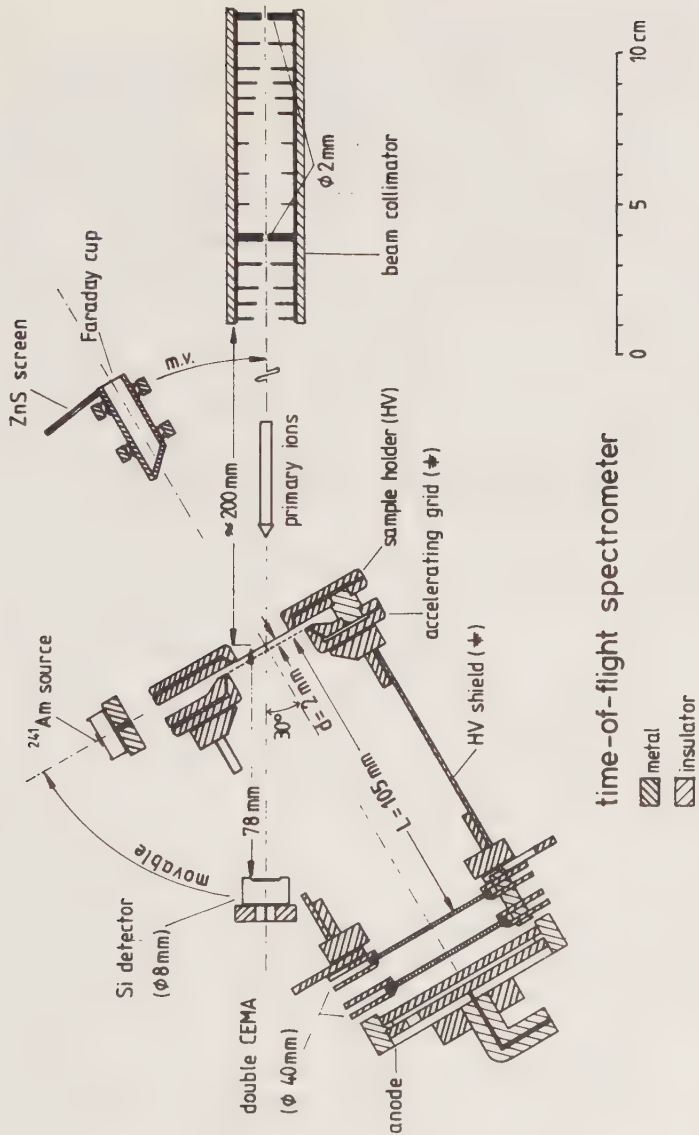


Abb. (A3.1): Anordnung des Flugzeitspektrometers und verschiedener Zusatzeinrichtungen.

3.2 Probenhalter und Ziehelektrode

Probenhalter mit Targetfolie und Ziehelektrode mit Ziehgitter bildeten die Beschleunigungsstrecke, in der die Sekundärionen entsprechend der Ziehspannung auf eine definierte kinetische Energie gebracht wurden. Eine Ziehelektrode mit Gitter wurde gewählt, weil bei einem solchen System die geringste Flugzeitverschmierung durch Linseneffekte zu erwarten war. Ziehelektroden in Form von Ringblenden wirken immer als Linsen. Diese hätten entsprechend achromatisch korrigiert werden müssen, damit die Energieverteilung der Sekundärionen nicht durch chromatische Fehler zu großen Flugzeitverschmierungen geführt hätte. Um im Beschleunigungsraum einen möglichst homogenen Feldverlauf zu erhalten, wurden der Probenhalter und das Ziehgitter im Vergleich zum Targetbrennfleck (Fläche der Probe, die vom Primärionenstrahl getroffen wird) großflächig ausgeführt. Ferner wurde Wert darauf gelegt, daß beide Flächen mit hoher Genauigkeit parallel zueinander standen. Die Ziehgitter mußten eine möglichst hohe Transmission besitzen, zur Vermeidung von Linseneffekten aber sehr feinmaschig sein. Es wurden Ni-Gitter mit 333 Maschendrähnen pro Inch (≈ 13.1 pro mm) verwendet (BMC-Corp., USA), die 80 % Transmission besitzen. Sie waren elektroplatiert und hatten deshalb gegenüber gewebten Gittern eine wesentlich glattere Oberfläche.

Probenhalter und Gitterhalter sind jeweils Spannvorrichtungen, in denen die Trägerfolie ($0.5 \mu\text{m Ni}$) bzw. das Gitter plan eingespannt werden. Jeder Halter besteht aus zwei Platten, zwischen denen die Folien über einen 60° -Konus gezogen werden. Das Prinzip der Spannvorrichtung ist in Abbildung (A3.2) gezeigt. Der 60° -Konus erzeugt zwar lediglich eine kleine Spannungswirkung, übt aber auch nur eine geringe Scherwirkung an den Kanten aus, die sonst leicht zum Einreißen der Folien bei der Montage führen könnte. Der 60° -Konus mußte sehr sorgfältig gefertigt werden (Einschleifen der Konusflächen, Abrunden der Kanten). Wegen der geringen Spannungswirkung war es notwendig,

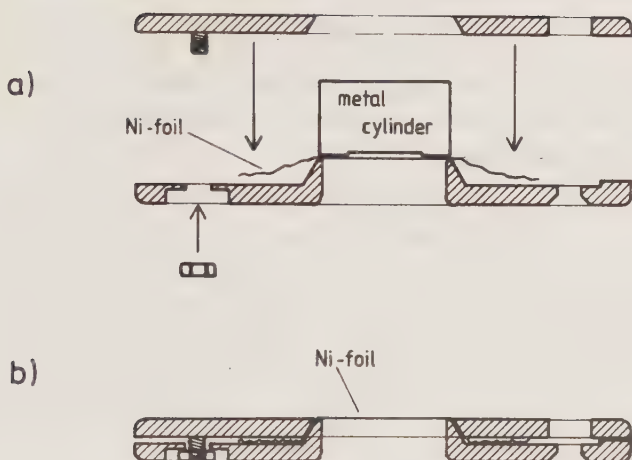


Abb. (A3.2): Spannvorrichtung von Probenhalter und Gitterhalter:
a) während des Einspannens von Folie oder Gitter
b) im gespannten Zustand

ein Hochwölben der Folie bei der Montage zu vermeiden. Dies geschah, wie in Abbildung (A3.2) angedeutet, während des Zusammenbaus durch Auflage eines eingepaßten Metallzylinders. Die zwei Spannplatten wurden durch drei Schrauben (in einem Fall sechs) zusammengehalten, über die außerdem die Spannung fein reguliert werden konnte.

Beide Spannplatten wurden aus Edelstahl gefertigt und auf Spiegelglanz poliert, um Koronaentladungen und Feldelektronenemission zu vermeiden, wie sie z.B. am Oxidbelag von Al-Oberflächen durch den Maltereffekt hervorgerufen werden können [Ar79]. Der Durchmesser der Targetfolie (22 mm) wurde bewußt kleiner gewählt als der Durchmesser des Gitters (32 mm), damit nicht beide Ränder, an denen durch Feldlinienkrümmung höhere Feldstärken auftreten, gegenüberlagen. Nach anfänglichen Versuchen mit 1 mm Beschleunigungsstrecke wurde der Abstand zwischen Target und Gitter auf 2 mm festgelegt. Bis

10 kV Beschleunigungsspannung waren bei dieser Anordnung keine Spannungsüberschläge zu beobachten (sofern die Elektroden staubfrei waren, und das Gitter unversehrt war), da die Feldstärke unter dem "kritischen Wert" (ca. 10 kV/mm) lag, der in der Praxis nur bei äußerst sorgfältigen Vorkehrungen überschritten werden kann.

Die Ziehelektrode wurde konusförmig ausgebildet, wie in Abbildung (A3.1) erkennbar ist. Dadurch war es möglich, die Isolatoren zwischen Targethalter und Ziehelektrode in einen Bereich geringerer Feldstärke zu verlegen und auch längere isolierende Strecken zu erhalten. Außerdem wurde die Möglichkeit zu Entladungen aufgrund von Oberflächenpolarisation (hervorgerufen durch Auftreffen von Sekundärelektronen) verringert.

Die gewählte Anordnung besaß gute optische Eigenschaften. Eine Abschätzung [Ar79] zeigte, daß bei 200 mm Driftstrecke ein Punkt auf der Targetfolie auf etwa 6 mm Durchmesser aufgeweitet wurde, also die Akzeptanz des Spektrometers - und das ist entscheidend - nur unwesentlich beeinflusst wurde. Die Baumaße des Elektrodensystems gestatteten bei 5 mm Brennfleckdurchmesser einen maximalen Winkel von 50° zwischen Primärionenstrahl und Spektrometerachse, so daß bei 30° auf keinen Fall mit einer Abschattung des Primärionenstrahls gerechnet werden mußte.

Als Spannungsversorgung der Beschleunigungsstrecke stand ein hochstabiles Spannungsgerät zur Verfügung (Fa. Fluke). Die Eichgenauigkeit des Geräts betrug 0.25 %, die Regelgenauigkeit 0.001 % (bei einem Ripple kleiner als 5 mV_{pp}), die Langzeitstabilität betrug 0.005 % / h oder 0.02 % / d).

3.3 Sekundärionendetektor

Als Stopdetektor für die Sekundärionen wurden zwei hintereinander geschaltete CEMAs mit 40 mm Durchmesser verwendet. Beide hatten einen Kanaldurchmesser von 25 μm , die Kanäle waren um 8° gegenüber der Oberflächennormalen geneigt, die "aktive Fläche" (Verhältnis von der Fläche der Kanalöffnungen zur Gesamtfläche) betrug 55 %. Als Elektronenauffänger diente eine polierte Platte aus Edelstahl. Bei normalem Betrieb des Spektrometers (ohne Nachbeschleunigung der Sekundärionen) lag die Frontplatte des ersten CEMAs auf Grundpotential, die weiteren Stufen des Doppel-CEMAS und die Anode auf entsprechend positivem Potential. Das Ausgangssignal mußte gleichspannungsmäßig von der Hochspannung der Anode entkoppelt werden. Deshalb ist der Elektronenauffänger als Plattenkondensator ausgebildet. Trotz dessen geringer Kapazität von etwa 16 pF war die Signalthöhe des ausgekoppelten Signals mit einigen 10 mV ausreichend für die weitere Verarbeitung. Das Signal wurde über eine Impedanz von 50 Ω (Kabelimpedanz) abgegriffen. Die Spannungsversorgung des Doppel-CEMAS und der Anode erfolgte über eine einzige Spannungsdurchführung und einen Spannungsteiler (im Vakuum). Bewährt hat sich ein Spannungsteiler aus vier gleichen Widerständen, der bei einer Gesamtspannung von 4 kV den CEMAs jeweils die erforderliche Spannung von 1000 V für maximale Verstärkung liefert und die Spannungen zwischen den CEMAs und zwischen dem Ausgang des zweiten CEMAs und der Anode ebenfalls auf 1000 V einstellt. Es wurden sowohl relativ kleine Widerstandswerte (4.7 M Ω) als auch relativ große (100 M Ω) verwendet. Dabei zeigte sich, daß kleinere Widerstandswerte im allgemeinen etwas größere Verstärkung lieferten. Die 100 M Ω -Widerstände waren epoxyvergossen und schienen deshalb für den Einsatz im Vakuum besser geeignet.

Die CEMAs dürfen nur in gutem Hochvakuum betrieben werden, da sonst ein Rückstrom positiver Ionen aus dem Restgas die Kanäle zerstört. Der zulässige Druck hängt von der gewählten Betriebsspannung ab. Für 1000 V muß er besser sein als 10^{-5} mbar.

Im allgemeinen wurden die CEMAs nur bei Drücken kleiner als 5×10^{-6} mbar, normalerweise bei etwa 3×10^{-6} mbar, betrieben. Im übrigen wird auf eine kürzlich erschienene Veröffentlichung hingewiesen [Wi79], in der die Eigenschaften von CEMAs bzw. MCPs zusammengestellt sind.

3.4 Primärionendetektor

Als Primärionendetektor wurde ein Si-Oberflächensperrschichtzähler verwendet. Mit diesem konnte die Anzahl der einfallenden Primärionen und deren Energie bestimmt werden. Außerdem lieferte er ein Zeitsignal, das bei den Messungen zur Sekundärionenausbeute, bei denen es nicht auf besonders gute Zeitauflösung ankam, als Startsignal verwendet wurde. Die Begrenzung in der Zeitauflösung war nicht durch die Detektoreigenschaften gegeben, sondern durch den Energieverlust von einigen MeV der Primärionen im relativ dicken Desorptionstarget (hauptsächlich in der Trägerfolie, vgl. dazu Abbildung (A4.8)). Der Energieverlust führt zu einer Energieverschmierung von einigen hundert keV, was auf der Strecke vom Target zum Startdetektor einen Laufzeitunterschied von einigen hundert ps ergab.

Es wurden hochauflösende Si-Detektoren ($\text{FWHM} \lesssim 15 \text{ keV}$ für 4.6 MeV α -Teilchen) mit einem spezifischen Widerstand von $1.5 \text{ k}\Omega\text{cm}$ und $100 \text{ }\mu\text{m}$ aktiver Schichtdicke verwendet. Das Zeitsignal wurde mit einem Eigenbauvorverstärker (Texas A & M University) verstärkt, der eine Signalanstiegszeit von 6 ns besaß.

3.5 Startdetektor für hohe Zeitauflösung

Für die Bestimmung der Energieverteilungen der Sekundärionen war eine bessere Zeitauflösung notwendig als für die Messungen zur Sekundärionenausbeute. Dafür wurde ein spezieller Startdetektor eingesetzt, der von W. Treu für Flugzeitmessungen am Magnetspektrographen des HMI-Berlin entwickelt worden war. Bei dem Detektor tritt der Primärionenstrahl durch eine dünne Plastikfolie ($50 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ FORMVAR[®]) und löst dort Sekundärionen aus. Diese werden durch eine Ziehspannung von 1 kV beschleunigt und nach einer Driftstrecke von 35 mm in einem Doppel-CEMA nachgewiesen. Die Driftstrecke ist notwendig, damit der Primärionenstrahl ungehindert den Detektor durchlaufen kann. Die Anordnung ist schematisch in Abbildung (A3.3) dargestellt. Die Energieverschmierung des Primärionenstrahls in der Plastikfolie war vernachlässigbar. Der Detektor wurde vor dem Target eingebaut; leider war dabei die Geo-

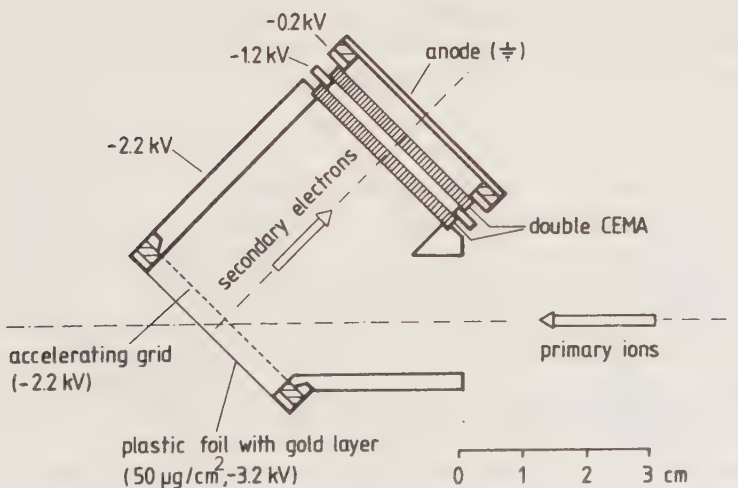


Abb. (A3.3): Startdetektor für hohe Zeitauflösung
(Schnittzeichnung).

metrie konstruktionsbedingt nicht optimal: die Plastikfolie stand unter einem Winkel von 69° zum Desorptionstarget, was je nach Brennfleckgröße zu Laufstreckenunterschieden zwischen Detektor und Target führte. Es wurde im allgemeinen eine Zeitauflösung für die gesamte Flugzeitmessung von etwa 550 ps erreicht; der beste Wert war 480 ps.

3.6 Kollimatorsystem

Der Primärionenstrahl wurde durch ein Blendensystem kollimiert. Dieses war so konstruiert, daß die Streuung an den beiden strahlbegrenzenden Blenden durch nachfolgende Blenden mit zunehmendem Öffnungsdurchmesser verringert wurde. Alle Blenden waren mit entsprechenden Abstandsringen in ein Teflon-Rohr eingepaßt und dadurch auf eine Achse justiert. In dem Rohr wurden zur Vermeidung von Streuung an den Rohrwänden zusätzlich dünne Blenden mit großem Durchmesser angebracht. Die strahlbegrenzenden Blenden hatten je nach Experiment 1 mm oder 2 mm Durchmesser; ihr Abstand betrug 73 mm. Die Anordnung ist in Abbildung (A3.4) skizziert.

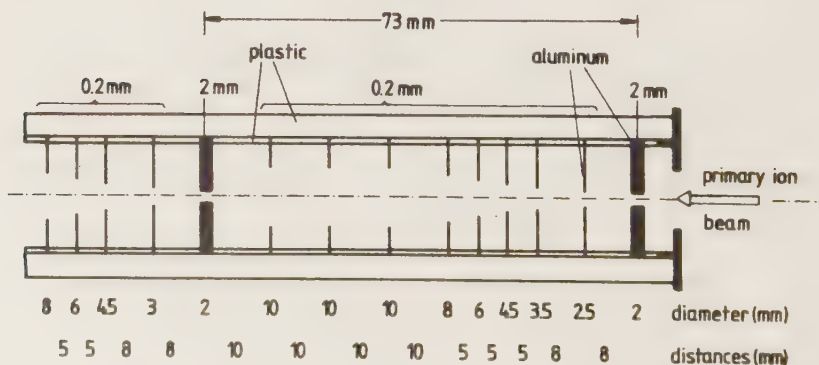


Abb. (A3.4): Kollimatorsystem (Schnittzeichnung).

3.7 Primärionenstrahl

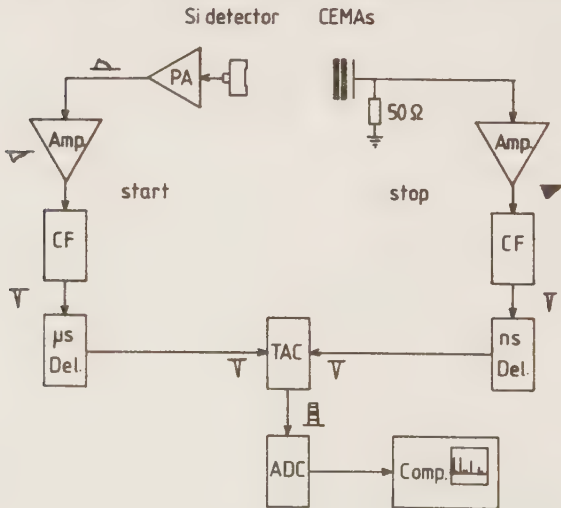
Bei HIID-Experimenten mit einem Teilchenbeschleuniger muß der Ionenstrom der einfallenden Primärionen gegenüber kernphysikalischen Experimenten stark reduziert werden. Während bei letzteren meist hohe Ströme erwünscht sind (diese betragen beim Erlanger Beschleuniger je nach Teilchenart 50 nA bis 1 μ A, also etwa 10^{12} Teilchen/s), darf der Teilchenstrom für die HIID maximal einige 1000 Teilchen/s betragen. Dafür gibt es drei Gründe: Das Flugzeitspektrometer arbeitet nur bis zu einer maximalen Startrate einwandfrei (vgl. Abschnitt 2.6); der Si-Detektor wird durch eine hohe Teilchendosis geschädigt, was sich empfindlich bei der Zeitauflösung und ab etwa 10^8 Teilchen/cm² am Signalrauschen und damit bei der Energieauflösung bemerkbar macht; die Probe kann bei höheren Teilchenströmen zerstört werden. Bei allen Experimenten wurde deshalb darauf geachtet, daß der Primärionenstrom etwa 1000 Teilchen/s nicht überstieg.

Alle experimentellen Untersuchungen wurden am Erlanger EN-Tandembeschleuniger (maximal 6 MV Terminalspeisung) durchgeführt. Die starke Reduzierung des Primärionenstrahls wurde durch Defokussieren des Beschleunigerstrahls und nachfolgendes Ausblenden eines Strahlbündels aus der Randzone des defokussierten Strahls mit dem Kollimatorsystem erreicht. Dabei zeigte sich eine besondere Schwierigkeit: In den Randzonen des Strahls treten unerwünschte Komponenten auf, die sich bezüglich Energie und Ladungszustand, aber auch bezüglich der Teilchenart unterschieden. Diese stammten entweder von Blendestreueung im Beschleuniger oder entstanden durch Nachstripping im Restgas am Ende des Beschleunigers. Sie wurden unter gewissen Bedingungen bezüglich Masse, Ladung und Energie durch den Analysiermagneten nicht vom gewünschten Strahl getrennt.

Bei der gewählten Anordnung (vgl. Abb. (A3.1)) mußte der Primärionenstrahl erst die Trägerfolie und die Probe durchdringen, bevor er die Probenoberfläche traf. Durch den Energieverlust war damit die Primärionenenergie jeweils geringer als die Strahlenergie.

3.8 Flugzeitelektronik

Die Flugzeitelektronik konnte fast ausschließlich aus Standardmodulen aufgebaut werden, wie sie in der Kernphysik verwendet werden (NIM = Nuclear Instrumentation Modules). Das Blockdiagramm der Elektronik ist in Abbildung (A3.5) gezeigt. Bei Verwendung eines Si-Detektors als Startdetektor wurde mit einem spannungsempfindlichen Vorverstärker (Eigenbau) ein positives Spannungssignal erzeugt, das in einem ns-Verstärker (NIM) invertiert und weiter verstärkt wurde. Wurde der Startdetektor für hohe Zeitauflösung (siehe Abschnitt 3.5) verwendet, so konnte auf einen Vorverstärker verzichtet werden, und die be-



PA	fast preamplifier	TAC	time-to-amplitude converter
Amp.	ns-amplifier	ADC	analog-to-digital converter
CF	constant-fraction discriminator	Comp.	on-line-computer
Del.	delay		

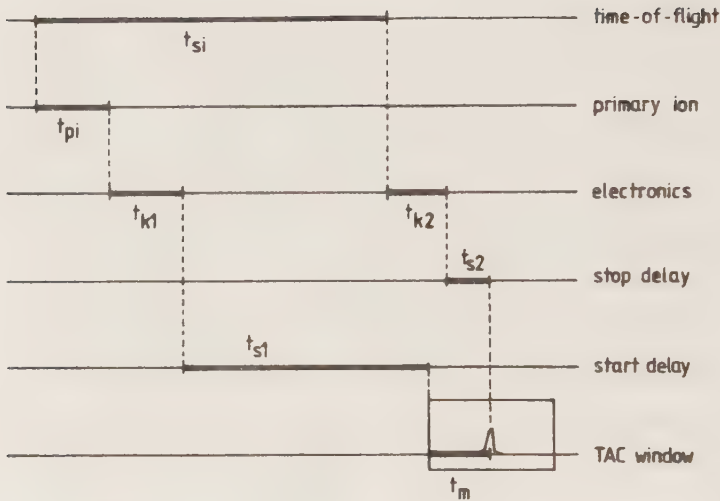
Abb. (A3.5): Blockdiagramm der Flugzeitelektronik.

reits negativen Signale mußten nicht invertiert werden. Aus dem Ausgangssignal des ns-Verstärkers wurde mittels eines Diskriminators ein Einheitsimpuls (NIM fast logic) erzeugt, der den Zeitpunkt festlegte, wenn das (negative) Signal einen einstellbaren Schwellenwert unterschritt. Verwendet wurde ein Constant-Fraction-Diskriminator, bei dem die Lage des Triggerzeitpunkts über einen weiten Bereich von der Amplitude des Eingangssignals unabhängig ist. Diese Eigenschaft ist vor allem bei der Verarbeitung von CEMA-Signalen erforderlich, da deren Amplituden stark streuen. Die Signale des Stopdetektors wurden völlig gleichartig wie die Startsignale verarbeitet. Die Zeitdifferenz zwischen Start- und Stoppsignal wurde mit einem TAC analysiert. Dieser liefert ein Spannungssignal, dessen Amplitude der Zeitdifferenz proportional ist. Um den Schatteneffekt dieses Analysators (siehe Abschnitt 2.5) bei der Intensitätsbestimmung für einzelne Massenlinien zu umgehen, wurde dem Starteingang des TAC eine Verzögerung vorgeschaltet, die Verzögerungszeiten bis 100 µs mit einer Einstellgenauigkeit von 1 ns zuließ. Ein ns-Delay im Stopkreis diente dazu, Signallaufzeiten in der Elektronik oder den Kabeln, oder eine Verzögerung des Startsignals durch die Laufzeit der Primärionen zwischen der Probe und dem Startdetektor auszugleichen. Diese Verzögerung konnte in ns-Schritten auf maximal 200 ns eingestellt werden.

In Abbildung (A3.6) ist ein Zeitdiagramm gezeigt, das den Zusammenhang zwischen zu messender Sekundärionenlaufzeit, den verschiedenen Signalverzögerungen und der tatsächlich gemessenen Zeitdifferenz erläutert. Man entnimmt dem Diagramm, daß sich die zu messende Flugzeit folgendermaßen zusammensetzt:

$$(3.1) \quad t_{si} = t_m + t_{s1} - t_{s2} + \underbrace{t_{k1} - t_{k2}}_{t_x} + t_{pi} .$$

Mit Ausnahme von t_x sind alle Größen auf der rechten Seite der Gleichung bekannt. Eine direkte Messung von t_x mit hin-



- t_{si} flight time of the secondary ion between sample foil and stop detector
 t_{pi} flight time of the primary ion between sample foil and start detector
 t_{k1} electronic and cable delay in the start circuit
 t_{k2} electronic and cable delay in the stop circuit
 t_{s1} μ s-delay in the start circuit
 t_{s2} ns-delay in the stop circuit
 t_m measured time difference

Abb. (A3.6): Zeitdiagramm der Flugzeitmessung.

reichender Genauigkeit erfordert hohen Aufwand. Deshalb wurde t_x als unbekannte Zeitkonstante angenommen und durch geeignete Eichverfahren eliminiert (vgl. z.B. Abschnitt 4.2).

3.9 Probenherstellung

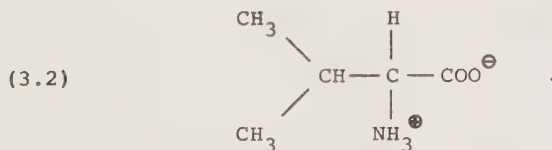
Die Proben wurden nach dem Elektrospray-Verfahren hergestellt. Bei diesem Verfahren wird eine stark verdünnte Lösung der Probensubstanz (typisch $0.5 \mu\text{g}/\mu\text{l}$) mittels Hochspannung aus einer Kapillare herausgesprüht. Die Lösung wird so in sehr kleine Tröpfchen (typischer Durchmesser $10 \mu\text{m}$) zerstäubt, und diese fliegen entlang der Feldlinien in einem Sprühkegel auf die Targetfolie. Das Lösungsmittel, das leicht flüchtig sein muß, verdampft dabei, und die Substanz schlägt sich in feinen, homogen verteilten Tröpfchen nieder. Die Qualität der Probe, wie Dicke und homogene Oberflächenbelegung, hängt sehr stark von den Arbeitsbedingungen ab. Das Verfahren ist zusammen mit Untersuchungen über die optimale Wahl der Arbeitsbedingungen in [Ri??] beschrieben. Über die Anwendung des Elektrosprayverfahrens für die HIID wird in [Kr77] und in [McN79] berichtet.

3.10 Probensubstanzen

In diesem Abschnitt werden die wichtigsten Eigenschaften der Probensubstanzen zusammengestellt, die bei den Messungen dieser Arbeit verwendet wurden.

a) Valin

Valin ist eine der 20 wichtigsten Aminosäuren. Das Molekül besitzt folgende Struktur:

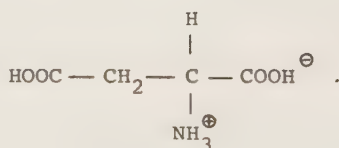


Die molekulare Masse ist 117 amu (über die Isotopenverteilung gemittelt 117.15 amu , für die Zusammensetzung aus den häufig-

sten Isotopen 117.08 amu). Valin bildet aufgrund seines zwitterionischen Charakters relativ starke zwischenmolekulare Bindungen (über H-Brücken) aus, weswegen es zu den schwerverdampfbaren Substanzen zu rechnen ist. Es schien für die geplanten Experimente eine geeignete Substanz zu sein, weil es bei HIID sowohl im Spektrum positiver Ionen als auch im Spektrum negativer Ionen intensive $[M+1]^+$, bzw. $[M-1]^-$ -Linien zeigt [Sch79]. Die Fragmentierung ist sehr einfach und übersichtlich: durch Abspalten der Carboxylgruppe, wobei das Restmolekül sowohl positiv als auch negativ geladen zurückbleiben kann, entstehen intensive Linien bei der Masseneinheit 72. Weitere spezifische Fragmentationen entstehen nur mit geringer Intensität (vgl. auch die Valin-Spektren in den Abbildungen (A4.1), (A4.2) und (A4.11)). Valin setzt sich zusammen aus 51.26 % Kohlenstoff, 9.46 % Wasserstoff, 11.96 % Stickstoff und 27.32 % Sauerstoff. Diese Zahlen sind wichtig für die Berechnung des Energieverlusts der Primärionen in der Valin-Probe. Valin ist optisch aktiv; es wurde ausschließlich in der (DL)-Form verwendet. Die Dichte der kristallinen Substanz in der (DL)-Form ist 1.32 g/cm^3 . Für weitere Informationen über Valin siehe [HB74] und [Me76, Nr. 9571].

b) Glutaminsäure

Glutaminsäure ist ebenfalls eine Aminosäure. Das Molekül besitzt die Struktur:



Die molekulare Masse ist 147 amu (über die Isotopenverteilung gemittelt 147.13 amu, für die Zusammensetzung aus den häufigsten Isotopen 147.05 amu). Als Dicarbonsäure zeigt Gluta-

minsäure wegen ihrer verstärkten Anionenaktivität nur eine geringe Tendenz, quasimolekulare Ionen auszubilden [Sch79]. Eine spezifische Fragmentierung kann bei HIID praktisch nicht nachgewiesen werden (vgl. [Sch79] und Abbildung (A4.21)). Glutaminsäure setzt sich zusammen aus 40.81 % Kohlenstoff, 6.16 % Wasserstoff, 9.52 % Stickstoff und 43.50 % Sauerstoff. Glutaminsäure ist optisch aktiv; es wurde in der (L)-Form verwendet. Die Dichte der kristallinen Substanz in der (L)-Form ist 1.54 g/cm^3 . Für weitere Informationen über Glutaminsäure siehe [HB74] und [Me76, Nr. 4302].

c) Gramacidin-D

Gramacidin-D ist ein Antibiotikum mit antibakterieller und antimicrober Wirkung. Es ist ein Polypeptid aus 15 Aminosäuren, wahrscheinlich in Ketten angeordnet. Als Polypeptid ist die Substanz schwerverdampfbar und erschien mit der Massenzahl 1882 dafür geeignet, zu testen, ob durch Beschuß mit leichten relativ niederenergetischen Primärionen die Desorption schwerer Moleküle möglich ist. Weitere Informationen über Gramacidin-D siehe [Me76, Nr. 4379].

4. Experimente und ihre Ergebnisse

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden folgende Experimente durchgeführt:

In Voruntersuchungen wurde die Frage geklärt, ob die HIID von organischen Substanzen auch mit Primärionen möglich ist, die im Vergleich zu ^{252}Cf -Spaltfragmenten geringere Masse und erheblich geringere Energie besitzen. Als Primärionen wurden $^{32}\text{S}^-$ und $^{16}\text{O}^-$ -Ionen im Energiebereich zwischen 12 und 30 MeV verwendet. Die Untersuchungen wurden an Valin-Proben durchgeführt; dabei wurden die Massenspektren für positive Sekundärionen aufgenommen.

Es wurde die Abhängigkeit der axialen Energieverteilungen verschiedener Sekundärionen von der Primärionenenergie untersucht. Als Primärionen wurden $^{32}\text{S}^-$ -Ionen verwendet. Es wurden die Verteilungen von H^+ -Ionen für Strahlenenergien zwischen 10 und 30 MeV (entsprechend 2.8 bis 18.1 MeV Primärionenenergie) gemessen. Diese Messungen wurden sowohl an einer blanken Ni-Folie als Target als auch an einer Valin-Probe durchgeführt. An der gleichen Valin-Probe wurden ferner die Verteilungen von Na^+ - und $[\text{Valin-COOH}]^+$ -Ionen für 12 und 30 MeV Strahlenergie (entsprechend 4.2 und 18.7 MeV Primärionenenergie) gemessen.

Es wurde die Abhängigkeit der Sekundärionenausbeute von der Primärionenenergie für verschiedene Sekundärionen und verschiedene Primärionen bestimmt. Als Primärionen wurden verwendet $^{32}\text{S}^-$ -Ionen zwischen 10 und 40 MeV Strahlenergie (entsprechend 4.9 bis 32.5 MeV Primärionenenergie), $^{19}\text{F}^-$ -Ionen zwischen 6 und 22 MeV (2.7 bis 18.4 MeV), $^{16}\text{O}^-$ -Ionen zwischen 5 und 30 MeV (2.0 bis 27.1 MeV), Alphateilchen bei 6 und 8 MeV (5.7 und 7.8 MeV) und Protonen bei 3 und 8 MeV. Die Messungen wurden an einer Valin-Probe durchgeführt, wobei die unspezifischen Ionen H^+ , Na^+ sowie das quasimolekulare Ion $[\text{Valin+H}]^+$ und das Fragmention $[\text{Valin-COOH}]^+$, für den Beschuß mit $^{16}\text{O}^-$ -Ionen auch die negativen Sekundärionen H^- , $[\text{CN}]^-$, $[\text{Valin-H}]^-$ und $[\text{Valin-COOH}]^-$ untersucht wurden.

Es wurde eine Methode entwickelt, mit der die Energieabhängigkeit der Sekundärionenausbeute für alle Primärionenenergien simultan gemessen werden kann. Diese wurde mit einem ^{16}O -Strahl für Primärionenenergien zwischen 2.6 und 19.3 MeV an einer Valin-Probe getestet. Dabei wurden die Ausbeuten für die oben aufgeführten positiven Sekundärionen gemessen. An einer Glutaminsäure-Probe wurden mit ^{16}O -Primärionen im Energiebereich zwischen 4.3 und 19.4 MeV die Sekundärionenausbeuten für H^+ , Na^+ , das quasimolekulare Ion $[\text{M}+1]^+$ und für nicht näher bestimmte Ionen mit einem m/e-Verhältnis von 63 bzw. 69 atomaren Einheiten bestimmt.

Anhand der Daten für die Sekundärionenausbeute wurde untersucht, inwieweit das Fragmentierungsverhalten durch die Primärionensorte und die Primärionenenergie beeinflusst wird.

Am Beispiel von Gramicidin-D (Molekulargewicht 1882 amu) wurde untersucht, ob mit relativ leichten ^{16}O -Primärionen bei niedriger Energie (10 MeV, entsprechend 6.5 MeV Primärionenenergie) auch schwere Moleküle unversehrt desorbiert werden können.

4.1 Voruntersuchungen

Bei den Voruntersuchungen konnte zum ersten Mal gezeigt werden, daß beim Beschuß einer Valin-Probe mit ^{32}S - und ^{16}O -Ionen im Energiebereich zwischen 12 und 30 MeV ähnliche Desorptionsphänomene beobachtet werden können wie beim Beschuß mit ^{252}Cf -Spaltfragmenten. Die Massenspektren der Sekundärionen, die man in beiden Fällen erhält, unterscheiden sich nicht in ihren wesentlichen Zügen. Die Sekundärionenausbeute ist zwar für ^{32}S und ^{16}O -Primärionen geringer, liegt aber durchaus in der gleichen Größenordnung wie für Spaltfragmente. In Abbildung (A4.1) wird als Beispiel das Massenspektrum der positiven Sekundärionen gezeigt, das für den Beschuß mit ^{32}S -Ionen erhalten wurde (Strahlenergie 12 MeV, Primärionenenergie

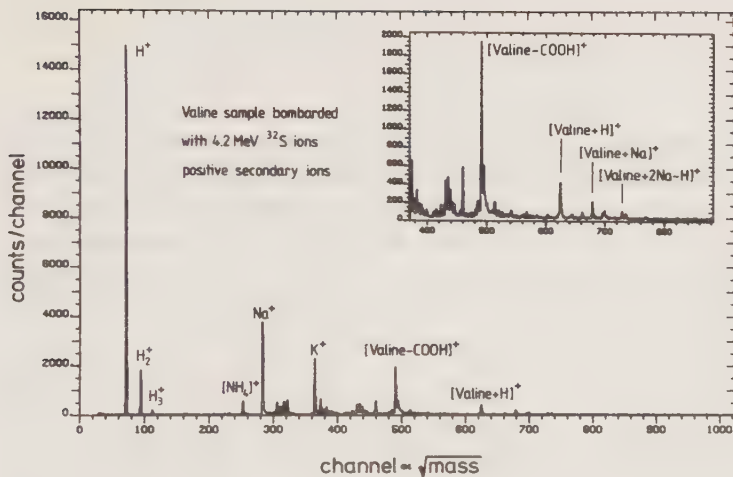


Abb. (A4.1): Flugzeit-Massenspektrum positiver Sekundärionen für den Beschuß einer Valin-Probe mit ^{32}S -Primärionen.

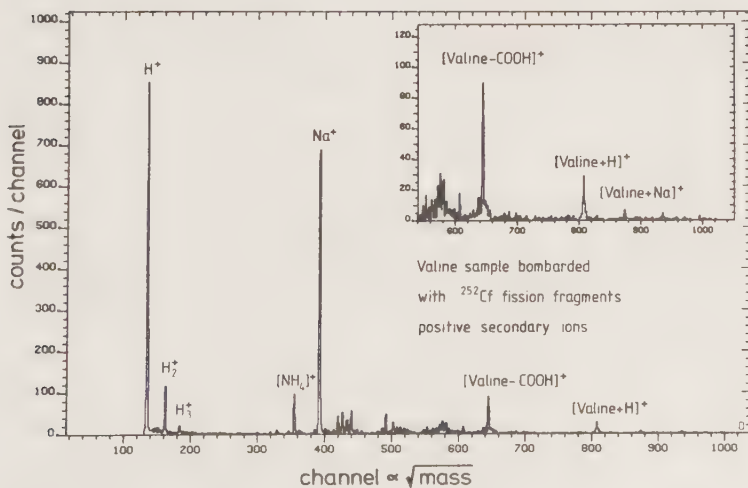


Abb. (A4.2): Flugzeit-Massenspektrum positiver Sekundärionen für den Beschuß einer Valin-Probe mit ^{252}Cf -Spaltfragmenten.

gie 4.2 MeV). Zum Vergleich dazu ist in Abbildung (A4.2) ein Spektrum für den Beschuß mit ^{252}Cf -Spaltfragmenten gezeigt. Dieses Spektrum wurde in einer Laborapparatur aufgenommen, die in [Ho??] beschrieben wird.

In beiden Spektren sind die Massenlinien des protonierten Moleküls $[\text{Valin}+\text{H}]^+$, der Alkalanlagerung $[\text{Valin}+\text{Na}]^+$ und der Massenzahl 162 zu sehen; letztere wird der Clusterformation $[\text{Valin}+2\text{Na}-\text{H}]^+$ zugeschrieben. Neben diesen quasimolekularen Ionen tritt das Fragmention $[\text{Valin}-\text{COOH}]^+$ in beiden Fällen mit hoher Intensität auf. Die Intensitätsverhältnisse oben genannter Linien sind in beiden Spektren gleich.

Die zahlreichen unspezifischen Kohlenwasserstofflinien $[\text{C}_2\text{H}_n]^+$, $[\text{C}_3\text{H}_n]^+$ und $[\text{C}_4\text{H}_n]^+$ zeigen beidemale sehr ähnliche Intensitätsverhältnisse. Typisch für die HIID sind die Wasserstofflinien H^+ , H_2^+ und H_3^+ sowie die bei vielen Proben sehr intensive Na^+ -Linie. Das Ammoniumion $[\text{NH}_4]^+$ stammt von der entsprechenden Verunreinigung der Probensubstanz. Allein die größere relative Intensität der Na^+ -Linie im Fall der spaltfragmentinduzierten Desorption ist auffallend. Dies dürfte aber auf die Probenherstellung zurückzuführen sein und kann nicht als signifikanter Unterschied gewertet werden. Die eigenen Messungen haben bestätigt (siehe Abschnitt 4.5), daß selbst bei Beschuß mit derselben Primärionensorte und bei derselben Energie unterschiedliche Intensitäten für die Na^+ -Linie und die Wasserstofflinien beobachtet werden.

Die Ergebnisse der Voruntersuchungen lieferten eine erste Bestätigung dafür, daß es mit den relativ leichten und niederenergetischen Primärionen, die am Erlanger Beschleuniger zur Verfügung stehen, möglich ist, den Desorptionsmechanismus der HIID zu studieren.

4.2 Axiale Energieverteilungen der Sekundärionen

a) Spezielle experimentelle Bedingungen

Die axialen Energieverteilungen der Sekundärionen wurden mit dem in Abschnitt 3.1 beschriebenen Flugzeitspektrometer, das dazu geringfügig modifiziert werden mußte, nach der Methode gemessen, die in [Fü77] und ausführlicher in [Fü77a], [Kn77] und [Be78] beschrieben ist.

Zur Messung der axialen Energieverteilungen mußte das Flugzeitspektrometer mit so geringer Beschleunigungsspannung U betrieben werden, daß die kinetische Energie $\epsilon_{||}$ gegenüber $e \cdot U$ nicht mehr vernachlässigbar war und zu einer deutlichen Verbreiterung der Massenlinien im Flugzeitspektrum führte (vgl. dazu Gleichung (2.2)). Die Verbreiterung mußte einerseits so groß, die Zeitauflösung der Flugzeitmessung andererseits so gut sein, daß die Zeitauflösung gegenüber der gesamten Linienbreite vernachlässigt werden konnte. Allerdings sollte noch eine einwandfreie Separation der untersuchten Sekundärionen möglich sein, weswegen die Massenauflösung nicht zu weit reduziert werden durfte. In [Fü77] wurde deshalb mit einer Beschleunigungsspannung von 300 V gearbeitet, einem Wert, der auch für die vorliegenden Experimente geeignet schien.

Bei den Messungen wurde sichergestellt, daß das Spektrometer bei voller Akzeptanz arbeitete, sonst wären die niederenergetischen Energiekomponenten der axialen Verteilung selektiv ausgeblendet worden. Deshalb wurde ein Stopdetektor mit 40 mm Durchmesser verwendet und das Flugzeitspektrometer mit einer kurzen Driftstrecke von 92 mm Länge aufgebaut. Für diese Anordnung und für eine Beschleunigungsspannung von 300 V wird nach Gleichung (2.6) eine Radialenergie $\epsilon_{\perp}$ von maximal 13 eV noch erfaßt. Aus [Fü77] läßt sich für den Beschuß mit Spaltfragmenten entnehmen, daß 97.7 % der desorbierten H^+ -Ionen, 99.8 % der Cs^+ -Ionen und mehr als 99.9 % der $[Atropin]^+$ -Ionen eine kleinere Radialenergie als 13 eV besitzen. Für den Beschuß mit 20 MeV ^{32}S -Ionen konnten ähnliche Verhältnisse

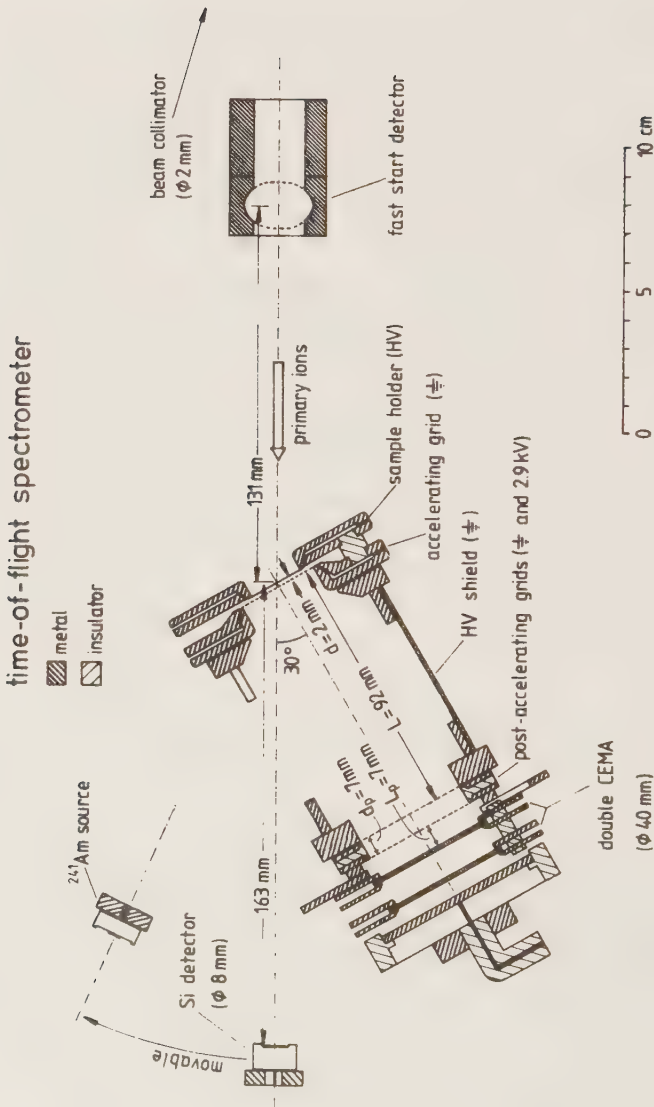


Abb. (A4.3): Anordnung des Flugzeitspektrometers mit Nachbeschleunigung zur Messung der axialen Energie der Sekundärionen.

durch eine eigene Messung bestätigt werden: bei einer schrittweisen Verringerung der Beschleunigungsspannung von 8 kV auf 200 V blieb die Intensität der H^+ -, H_2^+ - und H_3^+ -Ionen im Rahmen des Meßfehlers von etwa 5 % konstant. Für die Messungen wurden Beschleunigungsspannungen von 300 bzw. 400 V gewählt.

Als Startdetektor diente der in Abschnitt 3.5 beschriebene Detektor, mit dem gute Zeitaufösungen zwischen 480 und 580 ps erreicht wurden. Bei den gewählten Beschleunigungsspannungen betrug die Halbwertsbreite der untersuchten Linien 4.5 bis 7.0 ns, so daß die endliche Zeitauflösung in den meisten Fällen weniger als 10 % zur Linienbreite beitrug.

Der Sekundärionendetektor mußte in der Sättigung der Nachweisesempfindlichkeit betrieben werden, die für leichte Sekundärionen bei Sekundärionenenergien über 3 keV liegt. Nur dadurch konnte vermieden werden, daß Sekundärionen verschiedener Energie mit unterschiedlicher Wahrscheinlichkeit nachgewiesen wurden. Daraus ergab sich die Notwendigkeit, die Sekundärionen durch eine Nachbeschleunigung vor dem Stopdetektor auf die erforderliche Energie zu bringen. Das Schema der Anordnung ist in Abbildung (A4.3) gezeigt. Die Sekundärionen treten nach Durchlaufen der 92 mm langen Driftstrecke durch ein Gitter in einen Beschleunigungsraum von 7 mm Länge, in dem sie mit einer Spannung von -2.9 kV nachbeschleunigt werden. Um zu vermeiden, daß durch die positive Spannung aus dem folgenden CEMA Sekundärelektronen herausgezogen wurden (und so sich wieder die Nachweiseigenschaften des Detektors veränderten), wurde eine feldfreie Driftstrecke von 7 mm Länge, durch ein weiteres Gitter abgetrennt, dazwischengeschaltet.

Die Nachbeschleunigungsstrecke bestand aus einem Plastikring, auf den beidseitig mit Aluminiumscheiben die Gitter aufgespannt wurden. Die Spannvorrichtungen waren, ähnlich wie beim Beschleunigungsgitter, mit 60° -Konus ausgebildet. Dieser Ring mit den beiden Gittern wurde in 7 mm Abstand vor dem Sekundärionendetektor montiert.

Die Frontelektrode des ersten CEMAs des Stopdetektors lag wegen der Nachbeschleunigung auf einem negativen Potential von 2.9 kV. Beide CEMAs und der Zwischenraum vom ersten zum zweiten CEMA wurden mit jeweils 850 V betrieben. Die Anodenplatte konnte damit über einen $50\ \Omega$ - Widerstand auf Grundpotential gelegt werden, und das Signal unmittelbar abgegriffen werden. Auf den Entkopplungskondensator, der nur unnötig die Signalthöhe verringert hatte, konnte so verzichtet werden. Diese Anordnung war allerdings nur für den Nachweis positiver Sekundärionen zu verwenden. Die Sekundärionen erhielten zusammen mit der im Experiment verwendeten Beschleunigungsspannung von 300 bzw. 400 V eine Energie von 3.2 bzw. 3.3 keV.

Durch die Nachbeschleunigung ändert sich die Flugzeitgleichung. Zu der Flugzeit entsprechend den Gleichungen (2.2) bzw. (2.3) kommen noch Terme dazu, die von der Nachbeschleunigungsspannung U_p , der Beschleunigungsstrecke d_p und der Driftstrecke L_p abhängen. Die gesamte Flugzeit berechnet sich nach der Gleichung

$$(4.1) \quad t_{si} = \sqrt{2 \cdot \frac{m}{e}} \left\{ \frac{d}{U} (\sqrt{U+u_{||}} - \sqrt{u_{||}}) + \frac{L}{2\sqrt{U+u_{||}}} + \right. \\ \left. + \frac{d_p}{U_p} (\sqrt{U+U_p+u_{||}} - \sqrt{U+u_{||}}) + \frac{L_p}{2\sqrt{U+U_p+u_{||}}} \right\} .$$

Aus der im TAC gemessenen Zeit t_m , der Laufzeit der Primärionen zwischen Startdetektor und Target t'_{pi} und aus den verschiedenen Signalverzögerungen (vgl. dazu Abbildung (A3.6)) ergibt sich die Flugzeit analog zu Gleichung (3.6):

$$(4.2) \quad t_{si} = t_m + t_{s1} - t_{s2} + t_x - t'_{pi} .$$

Im Unterschied zu (3.6) ist hier t'_{pi} negativ zu zählen, weil die Primärionen den Startdetektor vor dem Target durchlaufen. Die Laufzeit t'_{pi} läßt sich einfach aus der Strahlenergie E_b ,

der Primärionenmasse m_{pi} und dem Abstand vom Startdetektor zum Target d_{pi} bestimmen:

$$(4.3) \quad t'_{pi} = d_{pi} \cdot \sqrt{\frac{m_{pi}}{2E_b}}.$$

Der Energieverlust des Strahls in der Plastikfolie des Startdetektors kann dabei im allgemeinen vernachlässigt werden.

b) Energieeichung

Setzt man die Gleichungen (4.2) und (4.3) in (4.1) ein, erhält man eine Beziehung, durch die sich die Linienform eines Flugzeitpeaks (charakterisiert durch die Intensität für eine bestimmte Zeit t_m) in eine Verteilung der axialen Energie $\epsilon_{||} = e \cdot u_{||}$ transformieren läßt. Bei der Umeichung ergeben sich jedoch zwei Probleme: die Konstante t_x ist unbekannt, und die übrigen Parameter können zum Teil nicht mit der erforderlichen Genauigkeit eingestellt oder bestimmt werden. Dadurch wird die Lage des Energienullpunkts empfindlich beeinflusst.

Die Massen m und m_{pi} , die Strahlenergie E_b , der Abstand d_{pi} , die Beschleunigungsspannung U und die Verzögerungen t_{s1} und t_{s2} waren so genau bekannt oder einstellbar, daß ein Fehler dieser Größen allenfalls zu Flugzeitabweichungen führen konnte, die kleiner waren als die Genauigkeit, mit der t_m bestimmt wurde. Die möglichen Fehler von U_p , d , d_p , L und L_p konnten hingegen wesentlich größere Abweichungen verursachen. Diese Parameter mußten deshalb im Prinzip als unbekannte Größen angesehen werden. Eine genauere Untersuchung zeigte, daß sich eine Ungenauigkeit von L am stärksten auf die Flugzeit auswirken würde. Dieser Umstand wurde ausgenutzt, die Zahl der Unbekannten dadurch zu reduzieren, daß eine effektive Driftstrecke L_{eff} eingeführt wurde, und für alle übrigen Größen die eingestellten oder gemessenen Werte als exakt angenommen wurden. Es blieben damit in der Bestimmungsgleichung für die Energieeichung drei Unbekannte übrig: $\epsilon_{||}$, t_x und L_{eff} .

Das folgende Verfahren, diese drei Unbekannten zu bestimmen, entspricht mathematisch der sukzessiven Lösung eines Systems aus drei Gleichungen, die aus der Flugzeitgleichung für drei verschiedene Werte der Beschleunigungsspannung U erhalten wurden. Die etwas komplizierte Prozedur wurde verwendet, um für die Verteilungen der H^+ -Sekundärionen eine Energiegleichung zu erhalten. Zunächst wurde für eine Beschleunigungsspannung von 8 kV ein Flugzeitspektrum aufgenommen, und aus t_m , t_{s1} , t_{s2} und t_{pi} sowie der Gleichung (4.1) für verschiedene Werte von L_{eff} die Abhängigkeit $t_x = f(L_{eff})$ berechnet. Bei der hohen Beschleunigungsspannung ist die Form des Flugzeitpeaks nicht durch $\epsilon_{||}$, sondern allein durch die Zeitauflösung bestimmt, weswegen für die Berechnung $\epsilon_{||} = 0$ angenommen werden durfte. Dann wurden für 300 und 400 V Beschleunigungsspannung die t_m -Verteilungen aufgenommen. Für jeweils in gleicher Weise definierte Punkte t_m^o dieser Verteilungen (z.B. die Lage der Maxima) wurden Kurvenscharen $t_x = f'(\epsilon_{||})$ mit L_{eff} als Parameter berechnet. Die Schnittpunkte der Kurvenscharen für 300 und 400 V lieferten einen funktionalen Zusammenhang $t_x = f''(L_{eff})$. Der Schnittpunkt der beiden Funktionen f und f'' legte ein Wertepaar t_x^o und L_{eff}^o fest. Mit diesen Werten konnte über die Flugzeitgleichung einem ausgewählten Punkt t_m^o der Energiewert $\epsilon_{||}^o$ zugeordnet werden.

Dieses Eichverfahren war mit einem relativ großen Fehler behaftet. Um für den Fehler eine Abschätzung zu erhalten, wurde die Prozedur für die H^+ -Verteilungen bei drei verschiedenen Primärionenenergien und jeweils für drei definierte Punkte der Verteilungen (Lage der Maxima, der Schwerpunkte und der niederenergetischen Fußpunkte) durchgeführt. Die gefundenen Werte für L_{eff} waren innerhalb der Grenzen von ± 0.4 mm konsistent. Das entsprach einem Fehler in der Lage des Energienullpunkts von etwa ± 1 eV.

c) Experimentelle Ergebnisse

In Abbildung (A4.4) ist eine typische t_m -Verteilung für H^+ -Sekundärionen gezeigt, die durch Beschuß einer blanken Ni-Folie mit 10.2 MeV ^{32}S -Primärionen erhalten wurde. Die Darstellung zeigt die Originaldaten zusammen mit einer geglätteten Kurve, die durch die Datenpunkte gelegt wurde. Die Fehlerbalken geben die statistischen Fehler der Kanalinhalte an. Die Verteilungen weisen die gleiche Form auf wie die Verteilungen, die von Fürstenau und Mitarbeitern [Fü77] durch Beschuß mit Spaltfragmenten erhalten wurden. Sie sind asymmetrisch mit einem steilen niederenergetischen Anstieg (Flanke längerer Flugzeit) und einem flacheren höherenergetischen Abfall (Flanke kürzerer Flugzeit).

Abbildung (A4.5) zeigt die H^+ -Verteilungen für verschiedene Primärstrahlenergien. Die einzelnen Kurven entsprechen (von rechts nach links) den Strahlenergien 10, 15, 20, 25 und 30 MeV (2.8, 6.2, 10.2, 14.1 und 18.1 MeV Primärionenenergie). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nur die geglätteten Verteilungen dargestellt. Um die Verteilungen miteinander vergleichen zu können, war es notwendig, die gemessenen Flugzeiten t_m auf die unterschiedlichen Primärionenlaufzeiten t'_{pi} zu korrigieren. Der Fehler in der relativen Lage zweier Kurven zueinander ist durch den Fehler in der Bestimmung des Abstandes d_{pi} und durch die Kanalauflösung der Flugzeitspektren bestimmt. Ein möglicher Abstandsfehler hätte im vorliegenden Fall einen Zeitfehler von weniger als 50 ps ergeben, die Kanalauflösung betrug 62 ps/Kanal. Man erkennt in Abbildung (A4.5) deutlich, daß sich die H^+ -Verteilungen mit wachsender Primärionenenergie zu höheren Sekundärionenenergien verschieben, und daß diese Verschiebungen nicht mit dem gerade erwähnten Fehler erklärt werden können.

In Abbildung (A4.5) ist die Energieeichung angegeben, die nach dem oben geschilderten Verfahren gewonnen wurde, zusammen mit einer Zeitskala, die auf den Energienullpunkt bezogen ist. Ein möglicher Fehler von ± 1 eV in der Lage des Nullpunkts würde die gesamte Energieskala um ± 1 eV bzw. ± 1.5 ns ver-

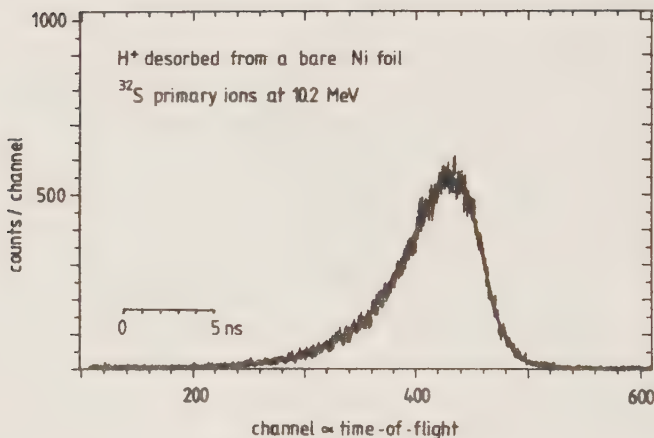


Abb. (A4.4): Flugzeitverteilung für H^+ -Sekundärionen, desorbiert von einer blanken Ni-Folie durch Beschuß mit ^{32}S -Primärionen.

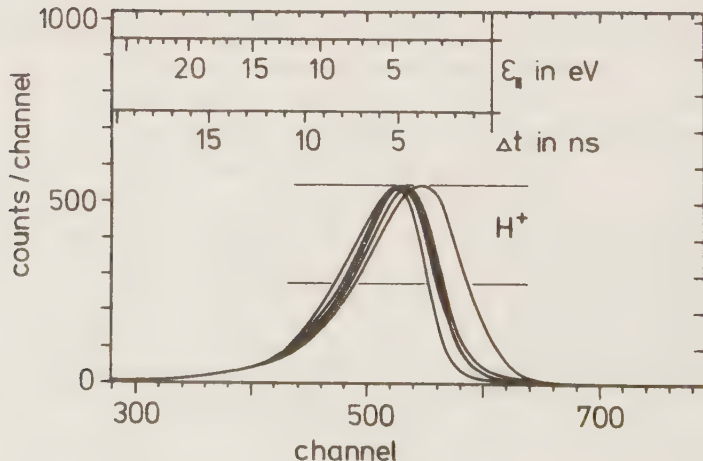


Abb. (A4.5): Axiale Energieverteilungen für H^+ -Sekundärionen, desorbiert von einer blanken Ni-Folie durch Beschuß mit ^{32}S -Primärionen. Den einzelnen Verteilungen entsprechen (von rechts nach links) die Primärionenenergien 2.8, 6.2, 10.2, 14.1 und 18.1 MeV.

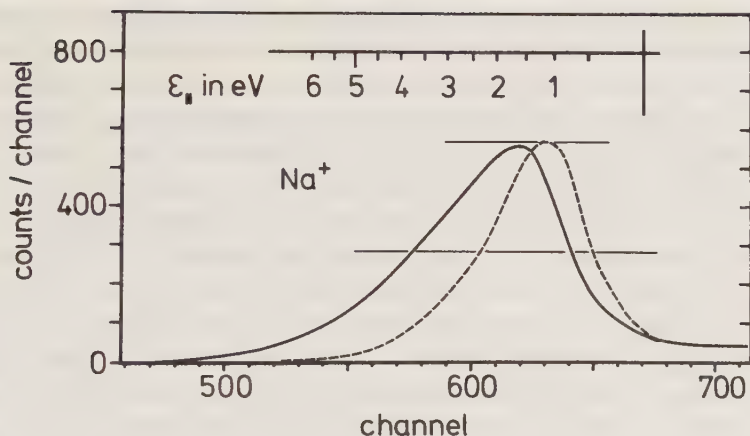


Abb. (A4.6): Axiale Energieverteilungen für Na^+ -Sekundärionen, desorbiert von einer Valin-Probe durch Beschuß mit ^{32}S -Primärionen. Die gestrichelte Kurve entspricht 4.2 MeV Primärionenenergie, die durchgezogene Kurve 18.7 MeV.

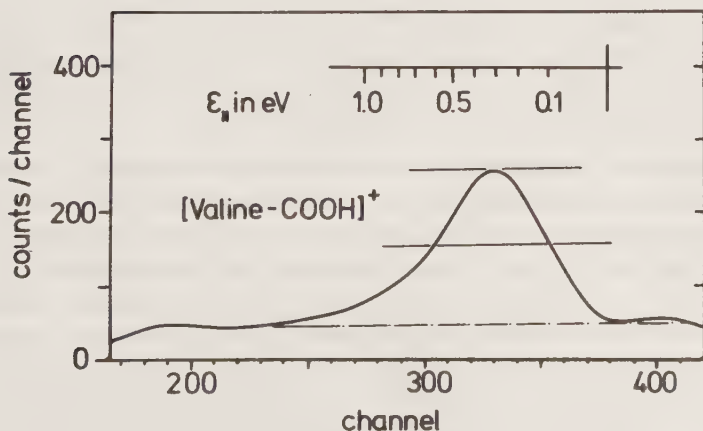


Abb. (A4.7): Axiale Energieverteilungen für $[\text{Valine-COOH}]^+$ -Sekundärionen, desorbiert von einer Valin-Probe durch Beschuß mit ^{32}S -Primärionen mit 4.2 und 18.7 MeV Primärionenenergie. Beide Verteilungen sind im Rahmen der Meßfehler identisch.

schieben. Die Einstellung der Skala selbst würde sich dadurch nur unmerklich ändern. Es soll in diesem Zusammenhang darauf hingewiesen werden, daß die beobachtete Verschiebung der Verteilungen mit der Primärionenenergie von der Energieeichung völlig unabhängig ist. Die mittlere Axialenergie der H^+ -Ionen ist vergleichbar mit der für spaltfragmentinduzierte Desorption (vgl. [Fü77]), insbesondere wenn man annimmt, daß sich die Verteilungen für noch höhere Primärionenenergien noch weiter verschieben. Die hier gemessenen Halbwertsbreiten der Verteilungen (6 eV) sind schmaler als in [Fü77] (etwa 10 eV), was sich aber auch durch die beobachtete Verschiebung und die Tatsache erklären läßt, daß bei Messungen mit Spaltfragmenten über viele Primärionenenergien gemittelt wird. Übereinstimmend ist in beiden Fällen, daß der Energienullpunkt in der Nähe des niederenergetischen Fußpunkts liegt. Es wurde also auch durch die vorliegenden Messungen bestätigt, daß (im Gegensatz zur Annahme von Macfarlane und Torgerson [Ma76]) die Verteilungen nicht symmetrisch um die Geschwindigkeit $v_{||} = 0$ sind.

Die axialen Energieverteilungen für H^+ -Sekundärionen wurden auch an einer Valin-Probe mit ^{32}S -Primärionen von 12 und 30 MeV Strahlenergie (4.2 und 18.7 MeV Primärionenenergie) gemessen. Sie zeigten das gleiche Verhalten, wie die Verteilungen, die an der blanken Ni-Folie gemessen wurden.

In Abbildung (A4.6) sind die t_m -Verteilungen für Na^+ -Sekundärionen, in Abbildung (A4.7) für $[Valin-COOH]^+$ -Ionen gezeigt. Aufgenommen wurden sie für den Beschuß einer Valin-Probe mit ^{32}S -Ionen von 12 und 30 MeV Strahlenergie (entsprechend 4.2 und 18.7 MeV Primärionenenergie). Bei der Energieeichung dieser Verteilungen wurde auf die komplizierte Prozedur zur Bestimmung des Energienullpunkts verzichtet, und in Analogie zu den H^+ -Verteilungen die Lage in der Nähe des niederenergetischen Fußpunkts angenommen. Die Skaleneinteilung der Energieachse ist weitgehend unabhängig davon, ob diese Annahme gerechtfertigt ist oder nicht. Bei den Na^+ -Verteilungen mußte berücksichtigt werden, daß die Flugzeitpeaks einen charakte-

ristischen exponentiellen Abfall zu langen Flugzeiten hin aufweisen (zu diesem interessanten Effekt vgl. [Be78]). Bei den $[\text{Valin-COOH}]^+$ -Verteilungen wurde ein annähernd konstanter Untergrund angenommen (strichpunktierte Linie).

Die vorliegenden Messungen bestätigen wiederum die Ergebnisse aus [Fü77]: die Energieverteilungen der Wasserstoffionen sind deutlich breiter als die anderer Sekundärionen. Die Halbwertsbreite der Na^+ -Verteilungen liegt zwischen 2 und 3 eV; für die $[\text{Valin-COOH}]^+$ -Ionen ist sie mit 0.5 eV auffallend schmal. Ähnlich wie für die H^+ -Ionen ist auch bei den Na^+ -Ionen mit wachsender Primärionenenergie eine Verschiebung der Energieverteilungen zu höheren Sekundärionenenergien hin festzustellen. Dieser Effekt konnte im Rahmen der experimentellen Fehler für $[\text{Valin-COOH}]^+$ jedoch nicht beobachtet werden; die Verteilungen für verschiedene Primärionenenergien deckten sich vollständig.

Es wäre denkbar, daß die beobachteten Veränderungen der axialen Energieverteilungen für verschiedene Primärionenenergien durch eine elektrostatische Aufladung der Probenoberfläche von wenigen eV vorgetäuscht wurde: Trifft ein Primärion auf die Oberfläche der Probe, so löst es neben Sekundärionen verschiedener Polarität auch Sekundärelektronen aus. Bei einem Dielektrikum kann unter Umständen der Ladungsausgleich nicht schnell genug stattfinden, und es kommt zu einer positiven Aufladung der Probe. Valin besitzt dielektrische Eigenschaften. Die Oberfläche einer blanken Ni-Polie, die nicht speziell vorbehandelt wurde, ist auch nicht frei von organischen Verunreinigungen. Um eine Verschiebung der Energieverteilungen mit der Primärionenenergie zu bewirken, müßte die Oberflächenaufladung von der Primärionenenergie abhängen.

Es gibt allerdings einige Beobachtungen, die es unwahrscheinlich erscheinen lassen, daß eine elektrostatische Aufladung für die Verschiebung der axialen Energieverteilungen verantwortlich gewesen sein soll: Die verwendete Valin-Probe bildete eine sichtbare, relativ dicke Oberflächenbelegung von $75 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ (entsprechend etwa $6000 \text{ \AA}$), während die eventuelle

Belegung der blanken Ni-Folie durch organische Verunreinigungen mit optischen Hilfsmitteln nicht feststellbar und folglich viel dünner war. Es wäre deshalb zu erwarten, daß sich für beide Proben ein unterschiedliches Aufladungsverhalten gezeigt hätte. Im Gegensatz dazu verhielten sich aber in beiden Fällen die H^+ -Verteilungen völlig gleichartig. Die Messungen für Na^+ und $[Valin-COOH]^+$ wurden im gleichen Experiment an derselben Valin-Probe vorgenommen. Eine Oberflächenaufladung hätte bei den $[Valin-COOH]^+$ -Verteilungen zur gleichen Verschiebung von etwa 1.5 eV führen müssen, wie bei den Na^+ -Verteilungen. Auch das wurde nicht beobachtet.

4.3 Sekundärionenausbeute

Die Sekundärionenausbeute ist definiert als die Anzahl der Sekundärionen, die von der Probenoberfläche pro einfallendes Primärion desorbiert werden. Diese Größe wurde für verschiedene Sekundärionen und für den Beschuß mit verschiedenen Primärionen in Abhängigkeit von der Primärionenenergie gemessen. Die Energieabhängigkeit der Sekundärionenausbeute wird im folgenden "Anregungsfunktion" genannt, obwohl diese Definition etwas von der abweicht, die aus der Atom- und Kernphysik bekannt ist.

a) Spezielle experimentelle Bedingungen

Bei den Untersuchungen zur Sekundärionenausbeute, die in diesem Abschnitt beschrieben sind, wurde der direkte Beschleunigerstrahl als Primärionenstrahl verwendet. Es wurden zwei Experimente mit geringfügig unterschiedlichem Aufbau des Flugzeitspektrometers durchgeführt. Im ersten Experiment wurde das Spektrometer in der Anordnung entsprechend Abbildung (A4.3), also mit Nachbeschleunigung und einer Driftstrecke von 92 mm verwendet. Als Beschleunigungsspannung wurde 6 kV gewählt. Im zweiten Experiment wurde auf die Nachbeschleunigung verzichtet, da diese für Beschleunigungsspannungen über

3 kV an sich überflüssig ist. Die Driftstrecke betrug in diesem Fall 105 mm, die Beschleunigungsspannung 8 kV: Der Aufbau entspricht Abbildung (A3.1).

Bei den Messungen kam es nicht auf eine besonders gute Zeitauflösung an. Deshalb konnte als Startdetektor ein Si-Detektor (vgl. Abschnitt 3.4) verwendet werden. Die Zeitauflösung für die Flugzeitbestimmung betrug (abhängig von der Primärionensorte und der Primärionenenergie) 1 bis 2 ns; die damit erreichte Massenauflösung ermöglichte die Trennung benachbarter Massenlinien im Bereich bis etwa 150 amu.

Mit dem Si-Detektor konnte unmittelbar die Primärionenenergie bestimmt werden, d.h. die Energie, mit der die Primärionen durch die Probenoberfläche treten, von der die Sekundärionen desorbiert werden. Geeicht wurde der Detektor an der 5.486 MeV α -Linie eines ^{241}Am -Präparats unter Verwendung eines Präzisions-Testpulsers. Für ^{32}S -Primärionen stimmte die gemessene Primärionenenergie nicht mit der Energie überein, die sich aus der Strahlenergie und dem Energieverlust im Target abschätzen ließ. Dieser Effekt ist auf den sogenannten "Impulshöhendefekt" zurückzuführen: die Rekombination von Ladungsträgern in Si-Detektoren führt für schwerere Ionen zu kleineren Ausgangssignalen als für leichtere Ionen gleicher Energie [Wo77]. Die Primärionenenergie für ^{32}S -Ionen wurde folgendermaßen auf den Impulshöhenverlust korrigiert. Zunächst wurde davon ausgegangen, daß für ^{16}O -Ionen kein Impulshöhenverlust auftritt, was nach eigenen Erfahrungen bei kernphysikalischen Messungen mit ^{16}O -Ionen gerechtfertigt schien. Dann wurde der Energieverlust für die Trägerfolie, auf der die Probe aufgebracht war (0.5 μm Ni-Folie unter 30° zum Strahl geneigt, entsprechend einer effektiven Dicke von 0.59 μm), aus Tabellen [No70] berechnet und von der Strahlenergie subtrahiert. Die Differenz zwischen diesem Wert und der gemessenen Primärionenenergie wurde dem Energieverlust in der Probe zugeschrieben. Für verschiedene Strahlenergien konnte daraus eine Probendicke von $59 \pm 9 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ (effektiv $68 \pm 10 \mu\text{g}/\text{cm}^2$) abgeleitet werden. Dieser Wert stimmte gut mit dem überein,

der bei der Probenherstellung aus der Lösungsmenge, der Lösungskonzentration und der Sprühfleckgröße abgeschätzt wurde (etwa $70 \mu\text{g}/\text{cm}^2$). Die Primärionenenergie für ^{32}S -Primärionen wurde dann aus der Strahlenergie und dem Energieverlust in der Trägerfolie und in der Probensubstanz berechnet. Der resultierende Impulshöhendefekt lag zwischen 4 % und 9 %. In Abbildung (A4.8) ist der Zusammenhang zwischen Strahlenergie und Primärionenenergie verschiedener Primärionen für das verwendete Target gezeigt.

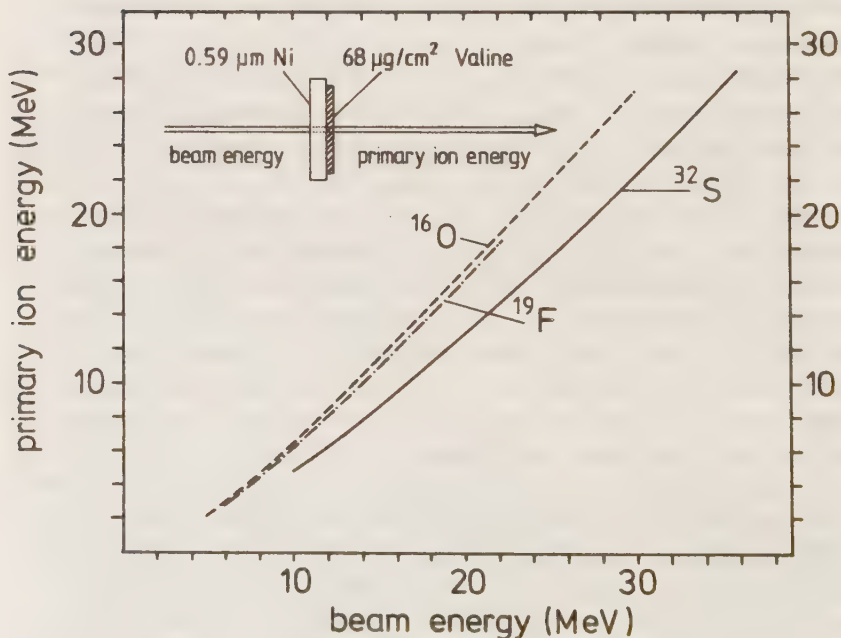
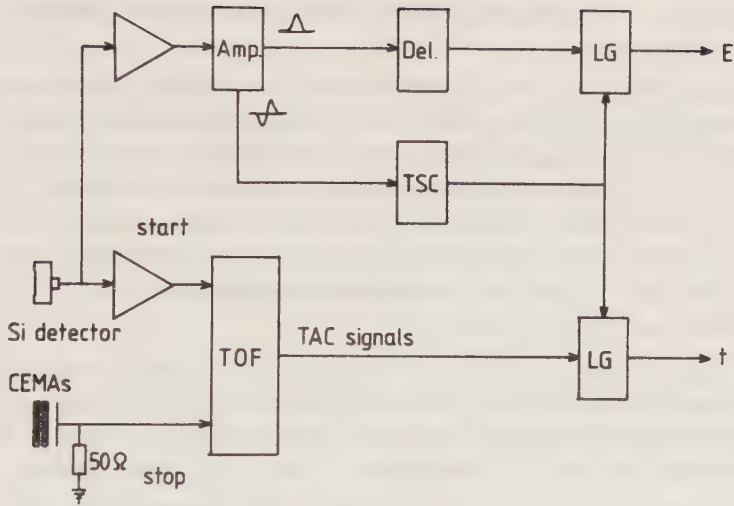


Abb. (A4.8): Zusammenhang zwischen Strahlenergie und Primärionenenergie verschiedener Primärionen für die Valin-Probe, die für die Ausbeutemessungen verwendet wurde.



Amp.	amplifier	TSC	timing single channel
Del.	delay amplifier	TOF	time-of-flight electronics (see fig. (A3.5))
LG	linear gate		

Abb. (A4.9): Blockdiagramm der Koinzidenzelektronik zur Elimination unerwünschter Strahlkomponenten des Primärionenstrahls.

Bei den Messungen zur Sekundärionenausbeute konnten die unerwünschten Strahlkomponenten (siehe dazu Abschnitt 3.7) wegen des häufigen und raschen Energiewechsels nicht immer durch sorgfältiges Justieren des Beschleunigerstrahls beseitigt werden. Deshalb wurden diese durch eine einfache Koinzidenzschaltung eliminiert, die in Abbildung (A4.9) skizziert ist. Mit einem Einkanal-Diskriminator wurde aus dem Energiespektrum, das der Si-Detektor lieferte, die Komponente mit der höchsten Energie selektiert (alle unerwünschten Kom-

ponenten waren niederenergetischer), und nur solche Flugzeitsignale durchgelassen, deren Startsignale damit koinzident auftraten.

Zur Vermeidung des Schatteneffekts (vgl. Abschnitt 2.5) wurde die Messung der Ausbeute für jede untersuchte Massenlinie gesondert vorgenommen). Dabei wurden mittels eines Delays im Startkreis der Flugzeitelektronik die Peaks leichterer Massen ausgeblendet. Aus einem Intensitätsvergleich mit den Gesamtspektren konnte der Schatteneffekt abgeschätzt werden; er betrug für die meisten Massenlinien weniger als 10 %, höchstens aber 20 %.

Bei allen Messungen wurde die gleiche Valin-Probe verwendet, um Effekte auszuschalten, die sich aus Unterschieden in der Probenherstellung ergeben hätten. Die Probe war aus einer Wasser-Methanol-Lösung (Verhältnis 1 : 50) mit einer Konzentration von 70 $\mu\text{g}/\mu\text{l}$ gesprüht worden. Für dieses Lösungsmittelverhältnis und diese Lösungskonzentration war eine relativ homogene Oberflächenbelegung zu erwarten (Oberflächenstrukturen kleiner als 2 μm), wie elektronenmikroskopische Untersuchungen gezeigt hatten [Ri??].

Anfänglich erwies es sich als ein Problem, den Verlauf der Anregungsfunktion reproduzierbar zu bestimmen. Die Schwierigkeiten traten besonders auf, wenn die Strahlenergie in Energieschritten größer als 2 MeV variiert wurde. Dabei ließ es sich nicht vermeiden, daß der Durchschuß des Strahls durch den Beschleuniger nachjustiert werden mußte. Offensichtlich führte dies dazu, daß verschiedene Stellen der Probe mit unterschiedlichen Primärionenintensitäten bestrahlt wurden. Zwar wurde der Strahlbrennfleck durch das Kollimatorsystem auf eine definierte Stelle beschränkt, und der Brennfleck war mit 2 mm Durchmesser hinreichend groß, um eine gewisse Mittelung zu erreichen. Doch war vermutlich die Probe immer noch nicht homogen genug, und auch die Intensitätsverteilung über den Strahlquerschnitt nicht völlig gleichmäßig. Um reproduzierbare Daten zu erhalten, wurden die Energievariationen nur in kleinen Schritten vorgenommen (1 bis 2 MeV). Außerdem wur-

den die Anregungsfunktionen jeweils mehrfach in auf- und absteigender Energiefolge gemessen. Die damit erzielte Reproduzierbarkeit lag bis auf wenige Ausnahmen innerhalb des statistischen Fehlers, der zwischen 3 % und 5 % betrug. Mit diesem Verfahren konnte auch überprüft werden, ob durch die kontinuierliche Bestrahlung die Probe soweit zerstört wurde, daß sich die Sekundärionenausbeute änderte. Es zeigte sich, daß für die geringe Dosis pro Flächeneinheit von typisch 10^8 bis 10^9 Primärionen/cm² während eines Experiments im Rahmen des statistischen Fehlers von etwa 5 % keine Veränderung der Sekundärionenausbeute eintrat (Abbildung (A4.10)).

Während der Verlauf der Anregungsfunktionen auch in verschiedenen Experimenten gut reproduziert werden konnte, stellte sich heraus, daß die Absolutwerte der gemessenen Ausbeuten für verschiedene Experimente nicht unmittelbar miteinander

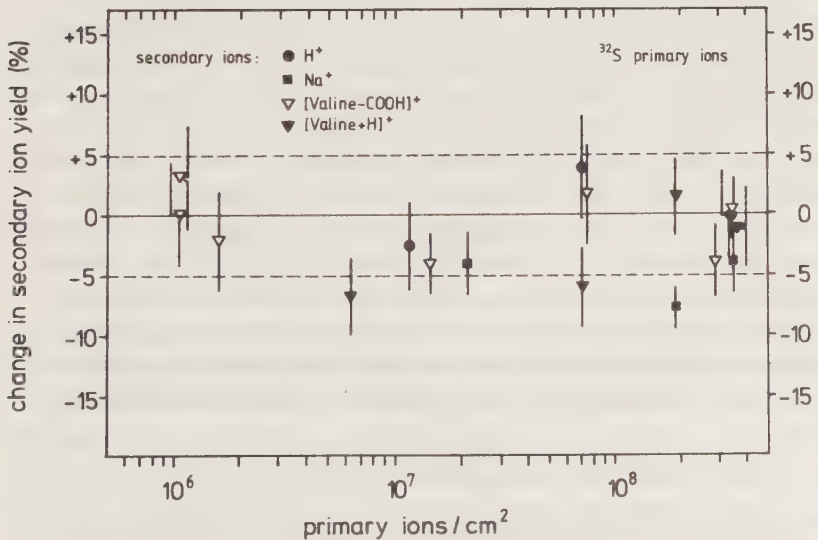


Abb. (A4.10): Abhängigkeit der Sekundärionenausbeute von der Bestrahlung mit ³²S-Primärionen für verschiedene Sekundärionen, desorbiert von einer Valin-Probe.

vergleichbar waren. Eine der Hauptursachen war, daß die Nachweisempfindlichkeit des Sekundärionendetektors von dessen Verstärkung, dem Verhältnis von Signal zu Rauschen und der Einstellung der elektronischen Schwellen der Nachweiselektronik abhing. Es konnte in verschiedenen Experimenten nicht die gleiche Nachweisempfindlichkeit erzielt werden. Mit einiger Sorgfalt war es allerdings möglich, die Nachweisempfindlichkeit während eines Experiments konstant zu halten. Eine Relativnormierung der Messungen wurde dadurch erreicht, daß bei jedem Experiment die Anregungsfunktion für den Beschuß mit ^{16}O -Ionen als Referenz mitgemessen wurde.

Bei den Ausbeutemessungen für negative Sekundärionen mußte die sehr intensive Elektronen-Linie aus dem Spektrum ausgeblendet werden. Da die Sekundärelektronenausbeute praktisch gleich 100 % ist, wären sonst wegen des Schatteneffekts überhaupt keine weiteren Massenlinien nachweisbar gewesen. Ein Ausblenden mittels eines Startdelays hätte in diesem Fall das Problem nicht gelöst, da bei der starken Intensität der Elektronenlinie die zufällige Triggerung auf verzögerte Signalreflexionen (Kabelreflexionen) immer noch zu einem starken Schatteneffekt geführt hätte. Die Elektronen wurden deshalb mit einem Magneten so abgelenkt, daß sie nicht mehr den Stopdetektor trafen. Die erforderliche Magnetfeldstärke (etwa $3 \times 10^{-3}\text{T}$) wurde sorgfältig eingestellt, so daß die Sekundärionen nur unwesentlich abgelenkt wurden, und sich die Akzeptanz nicht veränderte. Dies wurde während der Messungen dadurch überprüft, daß für jede Primärionenenergie nur durch Umpolen der Beschleunigungsspannung, aber sonst unter unveränderten Bedingungen, die H^+ -Ausbeuten mitgemessen wurden.

b) Absolute und relative Ausbeute

Die absolute Sekundärionenausbeute Y_{abs} ist definiert als:

$$(4.4) \quad Y_{\text{abs}} = N_{\text{si}} / N_{\text{pi}}$$

wobei N_{pi} die Anzahl der Primärionen ist, die die Probe treffen, und N_{si} die Anzahl der Sekundärionen, die dadurch desorbiert werden. Die Größen N_{si} und N_{pi} lassen sich nicht unmittelbar bestimmen. Gemessen werden die Größen N_{si}^{ex} und N_{pi}^{ex} , die durch eine Reihe von Eigenschaften des Flugzeitspektrometers beeinflusst werden:

$$(4.5) \quad N_{si}^{ex} = N_{si} \cdot w_{si} \cdot A \cdot t_{gr} \quad \text{und} \quad N_{pi}^{ex} = N_{pi} \cdot w_{pi} \cdot a \cdot f_s^{-1}$$

Die einzelnen Größen sind: w_{si} und w_{pi} die Nachweisempfindlichkeit für die Sekundärionen bzw. die Primärionen, A und a die Akzeptanz von Flugzeitspektrometer bzw. Startdetektor, t_{gr} die Transmission der Gitter (Ziehelektrode und ggf. Nachbeschleunigung), f_s der Bruchteil der nachgewiesenen Primärionen, die die Probensubstanz getroffen hatten. Bei den vorliegenden Messungen galt $w_{pi} = 1$ und $a = 1$, da die Flugzeitmessung nur dann gestartet wurde, wenn auch ein Primärion nachgewiesen wurde. Es durfte $A = 1$ angenommen werden, da bei den gewählten Beschleunigungsspannungen noch Sekundärionen mit einer Radialenergie von mehr als 200 eV den Stopdetektor treffen konnten. Damit galt für die absolute Ausbeute:

$$(4.6) \quad Y_{abs} = \frac{N_{si}^{ex}}{N_{pi}^{ex} \cdot w_{si} \cdot t_{gr} \cdot f_s}$$

Neben den experimentellen Zählraten war in dieser Beziehung lediglich die Gittertransmission bekannt. Sie betrug für die Anordnung ohne Nachbeschleunigung 80 % (Herstellerangabe) und mit Nachbeschleunigung (insgesamt 3 Gitter) 51.2 %. Absolute Werte für w_{si} konnten nicht angegeben werden (vgl. Abschnitt 2.4). Es konnte ferner nicht einwandfrei festgestellt werden, wie vollständig die Trägerfolie mit Probensubstanz bedeckt war, d.h. f_s war unbekannt. Das bedeutete aber, daß die Angabe von absoluten Sekundärionenausbeuten nicht möglich war.

Um wenigstens die Sekundärionenausbeuten für den Beschuß mit verschiedenen Primärionen untereinander vergleichen zu können, wurden sogenannte relative Ausbeuten bestimmt, die definiert sind durch:

$$(4.7) \quad Y_{\text{rel}} = \frac{N_{\text{si}}^{\text{ex}}}{N_{\text{pi}}^{\text{ex}} \cdot t_{\text{gr}}} \cdot F_{\text{rel}}$$

Der Faktor F_{rel} diene der Anpassung verschiedener Experimente. Diese erfolgte über die Referenzmessungen mit ^{16}O -Primärionen. Für die Referenzmessung, bei der der Quotient $N_{\text{si}}^{\text{ex}} (N_{\text{pi}}^{\text{ex}} \cdot t_{\text{gr}})^{-1}$ den größten Wert annahm, wurde F_{rel} gleich 1 gesetzt. Damit galt automatisch für alle anderen Fälle $F_{\text{rel}} \geq 1$.

Der Zusammenhang zwischen der relativen und der absoluten Ausbeute ist gegeben durch:

$$(4.8) \quad Y_{\text{abs}} = Y_{\text{rel}} \cdot (F_{\text{rel}} \cdot w_{\text{si}} \cdot f_{\text{s}})^{-1}$$

Für das Experiment mit $F_{\text{rel}} = 1$ war das Produkt $w_{\text{si}} \cdot f_{\text{s}}$ entsprechend obiger Definition am größten. Damit war im Rahmen der experimentellen Gegebenheiten eine möglichst geringe Abweichung zwischen Y_{rel} und Y_{abs} sichergestellt. In jedem Fall gilt $Y_{\text{abs}} \geq Y_{\text{rel}}$. Nimmt man unter den besten Bedingungen, die bei den vorliegenden Experimenten erreicht wurden, für w_{pi} etwa 60 % und für f_{s} etwa 80 % an, so erhält man als groben Anhaltspunkt für das Verhältnis von relativer Ausbeute zu absoluter Ausbeute $Y_{\text{abs}} \approx 2 \cdot Y_{\text{rel}}$.

Es soll noch auf zwei wichtige Eigenschaften der relativen Ausbeute hingewiesen werden: Das Verhältnis der relativen Ausbeuten eines speziellen Sekundärions für den Beschuß mit verschiedenen Primärionen ist genau gleich dem Verhältnis der absoluten Ausbeuten; die Anregungsfunktionen können also unmittelbar miteinander verglichen werden. Das Verhältnis der relativen Ausbeuten für verschiedene Sekundärionen entspricht

nicht unbedingt dem Intensitätsverhältnis der entsprechenden Massenlinien im Massenspektrum. Dies trifft nur für den Fall $F_{\text{rel}} = 1$ zu.

c) Experimentelle Ergebnisse

In Abbildung (A4.11) werden die Flugzeit-Massenspektren der positiven und negativen Sekundärionen für den Beschuß der Valin-Probe mit 10 MeV ^{16}O -Primärionen (Primärionenenergie 6.5 MeV) gezeigt, an der alle folgenden Ausbeutemessungen vorgenommen wurden. In den Spektren sind die Massenlinien gekennzeichnet, für die die Anregungsfunktionen gemessen wurden. Die Darstellung gibt die richtigen Intensitätsverhältnisse zwischen den positiven und negativen Ionen wieder.

Die Anregungsfunktionen positiver Sekundärionen für den Beschuß der Valin-Probe mit ^{32}S -, ^{19}F - und ^{16}O -Primärionen sind in den Abbildungen (A4.12), (A4.13) und (A4.14) gezeigt. Aufgetragen ist in den Darstellungen die relative Sekundärionenausbeute als Funktion der Primärionenenergie. Die Fehlerbalken geben den Fehler an, der sich aus dem statistischen Fehler und dem Fehler bei der Peakintegration zusammensetzt. Letzterer wurde durch Verschieben der Integrationsgrenzen abgeschätzt. Für Meßpunkte ohne Fehlerbalken ist der Fehler kleiner als die Größe der gezeichneten Datenpunkte (also kleiner als $\pm 5\%$). Der Fehler in der Primärionenenergie wurde hauptsächlich durch die Energieverschmierung im Target bestimmt. Er konnte aus den Energiespektren abgeschätzt werden, die mit dem Si-Detektor aufgenommen wurden. Er betrug (abhängig von Primärionensorte und Primärionenenergie) zwischen ± 150 und ± 500 keV. In den Abbildungen (A4.12) bis (A4.14) ist der Energiefehler nicht explizit angegeben; die Größe eines Datenpunkts beträgt ± 200 keV.

Die Anregungsfunktionen wurden für die vier dominanten Massenlinien H^+ , Na^+ , $[\text{Valin-COOH}]^+$ und $[\text{Valin+H}]^+$ bestimmt. Die Anregungsfunktionen zeigen einen charakteristischen Verlauf, der bei Beschuß mit einer Primärionensorte für die einzelnen

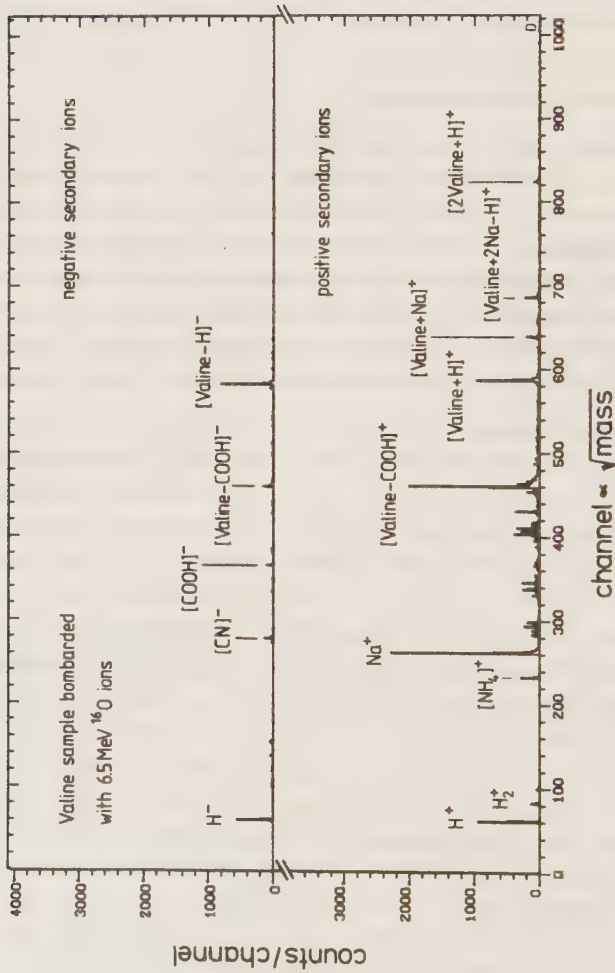


Abb. (A4.11): Flugzeit-Massenspektren positiver und negativer Sekundärionen für den Beschuss der Valin-Probe mit ^{16}O -Ionen, die für die Ausbeutemessungen verwendet wurde.

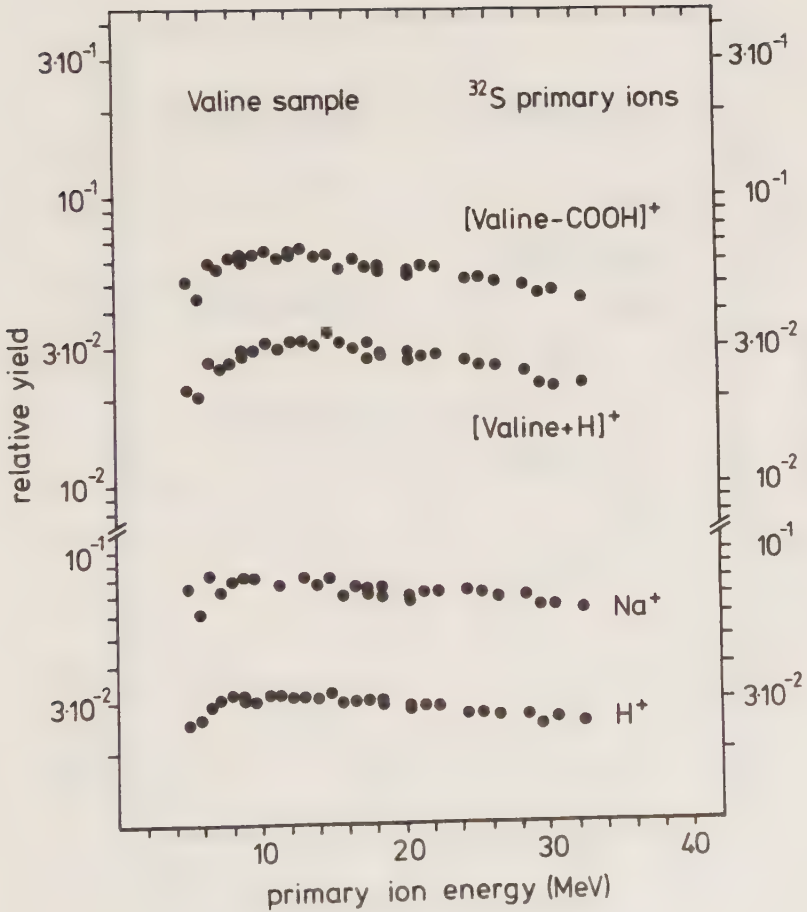


Abb. (A4.12): Anregungsfunktionen verschiedener positiver Sekundärionen für den Beschuß einer Valin-Probe mit ^{32}S -Primärionen.

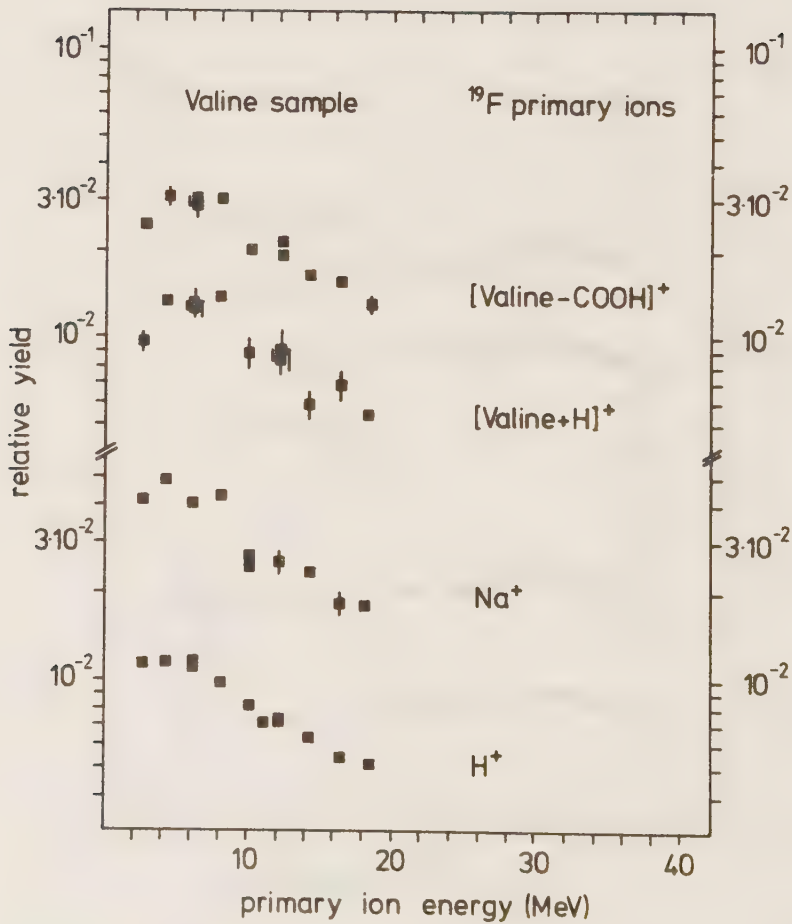


Abb. (A4.13): Anregungsfunktionen verschiedener positiver Sekundärionen für den Beschuß einer Valin-Probe mit ¹⁹F-Primärionen.

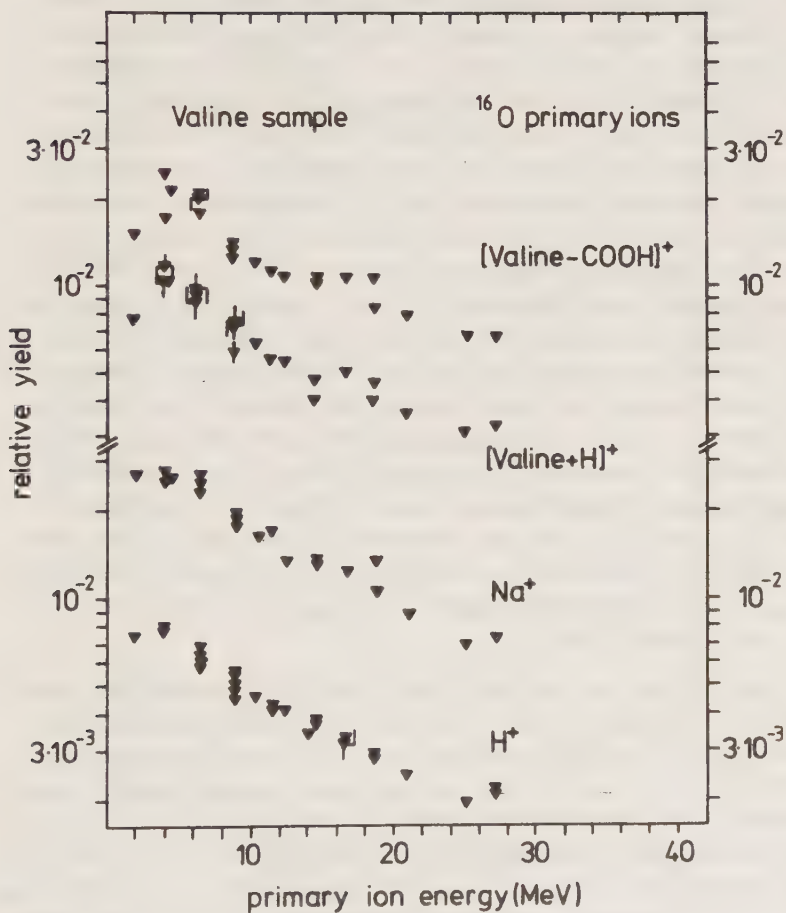


Abb. (A4.14): Anregungsfunktionen verschiedener positiver Sekundärionen für den Beschuss einer Valin-Probe mit ¹⁶O-Primärionen.

Sekundärionen völlig gleichartig ist. Das heißt, daß sich die Ausbeuten unabhängig von der Primärionenenergie nur um einen konstanten Faktor unterscheiden. Auf diesen Sachverhalt wird in Abschnitt 4.5 noch genauer eingegangen. Vergleicht man die Anregungsfunktionen, die für verschiedene Primärionen aufgenommen wurden, so erkennt man, daß diese im gleichen Energiebereich einen jeweils unterschiedlichen Verlauf haben. In jedem Fall nimmt die Ausbeute mit wachsender Primärionenenergie bis zu einem Maximum zu und fällt dann wieder ab. Das Maximum ist aber für die schwereren Primärionen zu höheren Energien verschoben, und der hochenergetische Abfall verläuft flacher. Der Verlauf erinnert an den Energieverlauf des differentiellen Energieverlusts von schnellen Ionen in Materie (vgl. dazu Abbildung (A5.2)). Tatsächlich gelang es durch diese Messungen, für die HIID den Zusammenhang zwischen der Sekundärionenausbeute und dem differentiellen Energieverlust aufzuzeigen; die ausführliche Diskussion findet man in Abschnitt 5.3. Aus den Anregungsfunktionen läßt sich weiter ablesen, daß schwerere Primärionen der gleichen Energie zu einer höheren Sekundärionenausbeute führen als leichtere. Für ^{32}S -Ionen erreicht die Sekundärionenausbeute schon fast die gleiche Größenordnung, die man für den Beschuß verschiedener Proben mit Spaltfragmenten beobachtet (einige bis einige zehn Prozent [Fü77]).

Für α -Teilchen und Protonen als Primärionen wurden die Sekundärionenausbeuten nur bei jeweils zwei Primärionenenergien bestimmt. Es zeigte sich, daß selbst in mehrstündigen Experimenten allenfalls H^+ -Ionen nachgewiesen werden konnten. Ausserdem waren auch die H^+ -Ausbeuten erheblich geringer als für den Beschuß mit Schwerionen. Für α -Teilchen mit 5.7 bzw. 7.8 MeV Primärionenenergie wurden H^+ -Ausbeuten von 6.8×10^{-5} bzw. 7.8×10^{-5} gemessen. Für 3 MeV Protonen betrug die Sekundärionenausbeute 6×10^{-6} ; für 8 MeV Protonen war innerhalb der Meßzeit von etwa 5 Stunden kein H^+ -Ion nachweisbar, d.h. die Ausbeute ist in diesem Fall kleiner als 6×10^{-7} .

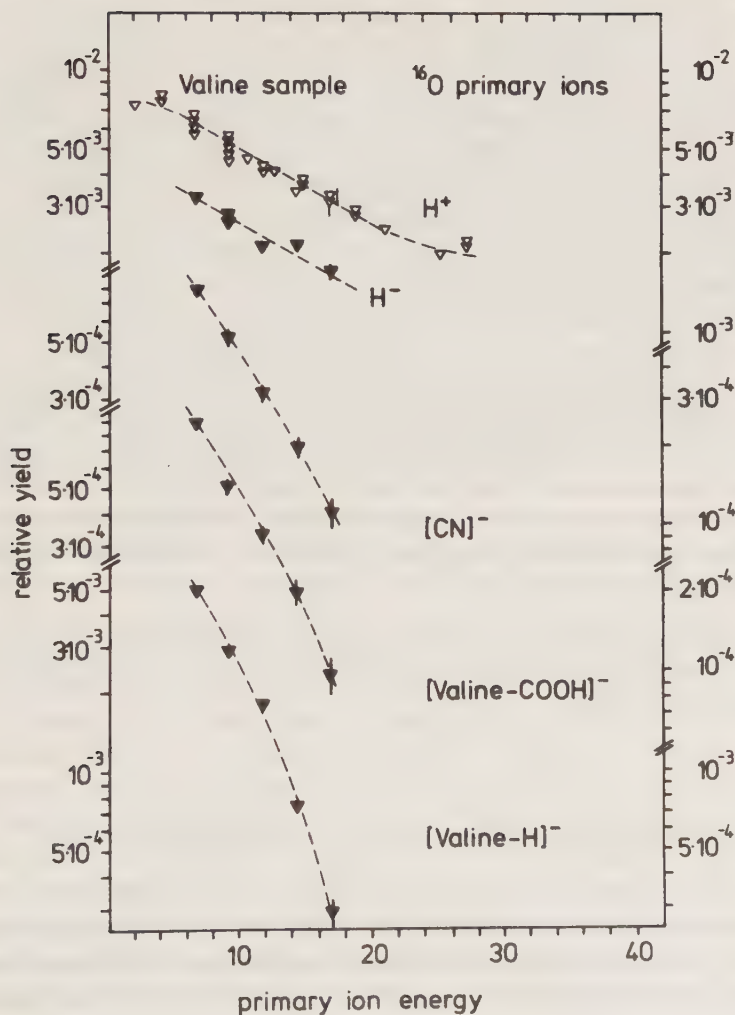


Abb. (A4.15): Anregungsfunktionen verschiedener negativer Sekundärionen für den Beschuss einer Valin-Probe mit ^{16}O -Primärionen. Die H^+ -Anregungsfunktion ist zum Vergleich eingezeichnet.

Die Anregungsfunktionen negativer Sekundärionen für den Beschuß der Valin-Probe mit ^{16}O -Primärionen sind in Abbildung (A4.15) gezeigt. Sie wurden bestimmt für die Sekundärionen H^- , $[\text{CN}]^-$, $[\text{Valin-COOH}]^-$ und $[\text{Valin-H}]^-$. Die H^- -Anregungsfunktion zeigt das gleiche Verhalten wie die Anregungsfunktionen positiver Sekundärionen: sie fällt oberhalb 6 MeV Primärionenenergie in gleicher Weise (d.h. auch mit der gleichen Steigung) für zunehmende Primärionenenergie ab. Hingegen verhalten sich die anderen Anregungsfunktionen negativer Sekundärionen völlig anders. Zwar nimmt die Ausbeute ebenfalls mit wachsender Primärionenenergie ab, doch wesentlich rascher. Außerdem ist dieser Abfall umso steiler, je größer die Masse des Sekundärions ist. Das bedeutet insbesondere, daß die Intensitätsverhältnisse negativer Ionen untereinander von der Primärionenenergie abhängen. Es erscheint unwahrscheinlich, daß dieses abweichende Verhalten durch einen für negative Sekundärionen spezifischen systematischen Fehler verursacht wurde, da die Anregungsfunktionen für negative und positive Sekundärionen praktisch gleichzeitig gemessen wurden (vgl. Abschnitt 4.3a).

Es wird noch darauf verwiesen, daß die experimentellen Daten zur Sekundärionenausbeute in einer Tabelle im Anhang zusammengestellt sind.

4.4 Methode zur Simultanmessung von Anregungsfunktionen

Die bei der Messung von Anregungsfunktionen auftretenden Probleme (siehe Abschnitt 4.3a) gaben Anlaß zur Entwicklung eines neuen Verfahrens, mit dem die Anregungsfunktionen über einen weiten Energiebereich simultan gemessen werden können. Dadurch werden einige der erwähnten Schwierigkeiten vermieden. Insbesondere ist es möglich, in wesentlich kürzerer Zeit als beim schrittweisen Ausmessen der Anregungsfunktionen sehr gut reproduzierbare Daten zu erhalten.

a) Beschreibung des Verfahrens

Das Prinzip des neuen Verfahrens zur Simultanmessung von Anregungsfunktionen ist in Abbildung (A4.16) dargestellt. Bei diesem Verfahren wird nicht der direkte Beschleunigerstrahl als Primärionenstrahl verwendet, sondern der an einem dicken Streutarget gestreute Strahl. Die Dicke des Streutargets wird dabei so gewählt, daß die Primärionen darin einen großen Energieverlust erleiden. Durch den Streuprozess wird zweierlei erreicht: die Intensität des gestreuten Strahls wird erheblich geringer als die des Beschleunigerstrahls; der gestreute Strahl ist nicht mehr monoenergetisch, sondern besitzt eine breite Energieverteilung. Durch ein geeignetes Verfahren der Datenanalyse (siehe unten) ist es möglich, die Sekundärionenausbeuten den entsprechenden Primärionenenergien zuzuordnen und damit die Sekundärionenausbeute über den gesamten Energiebereich gleichzeitig zu messen.

Die Intensität und die Energieverteilung des gestreuten Primärionenstrahls werden bestimmt durch den Wirkungsquerschnitt des Streuprozesses, die Kinematik des Streuvorgangs und durch den Energieverlust der Primärionen im Streutarget und im Desorptionstarget. Der Streuprozess ist ein statistischer Vorgang, die Primärionen dringen also verschieden tief in das Streutarget ein, bevor sie gestreut werden. Die breiteste Energieverteilung erhält man für Rückwärtsstreuung, d. h., wenn der gestreute Strahl wieder auf der Seite aus dem Streutarget austritt, auf die der Beschleunigerstrahl auftrifft. Deshalb soll im folgenden nur diese Geometrie betrachtet werden.

Die gestreuten Primärionen mit der größten Energie sind diejenigen, die ohne in das Streutarget einzudringen, gestreut werden. Sie erleiden lediglich einen Energieverlust durch die Kinematik, d. h. durch den Energieübertrag an die streuenden Targetkerne. Alle anderen Primärionen verlieren durch Abbremsung auf ihrem Weg durch das Streutarget zusätzliche Energie. Die minimale Energie der ge-

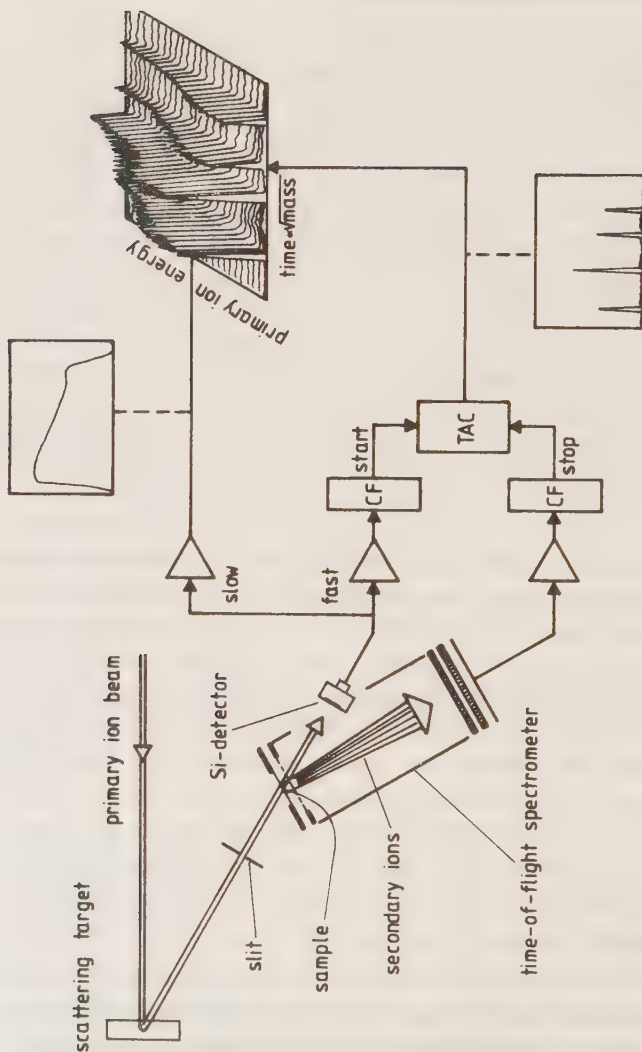


Abb. (A4.16): Schema des Verfahrens zur Simultanmessung von Anregungsfunktionen.

streuten Primärionen kann somit insbesondere durch die Dicke des Streutargets bestimmt werden.

Die Streuung im Streutarget findet, bedingt durch die verschiedene Eindringtiefe und den damit verbundenen Energieverlust, bei verschiedenen Streuenergien statt. Der Streuquerschnitt (elastische Kernstreuung) ist, zumindest für kleine Streuenergien E , proportional zu E^{-2} , weswegen die Intensität der gestreuten Primärionen für kleine Energien relativ groß ist und zu höheren Energien stark abfällt. Insgesamt ist die Intensität des gestreuten Strahls um einige Größenordnungen geringer als die des Beschleunigerstrahls.

Streuquerschnitt, Kinematik und Energieverlust hängen von folgenden Parametern ab: Primärionensorte und Energie des Beschleunigerstrahls, Targetmaterial, Targetdicke und Streugeometrie (Streuwinkel und Verkippung des Streutargets bezüglich der Einfallrichtung des Strahls). Die Intensität des gestreuten Strahls wird außerdem durch den Raumwinkel bestimmt, unter dem das Desorptionstarget getroffen wird. Die optimalen experimentellen Bedingungen können anhand einer Reihe einfacher Rechnungen gewonnen werden. Die erforderlichen Formeln zur Berechnung des Streuquerschnitts und der Kinematik findet man z.B. in [Ma70], die Energieverluste können entsprechenden Tabellen entnommen werden (z.B. [No70]). Dabei ist zu beachten, daß der Energieverlust in dicken Targets nicht aus den Kurven für den differentiellen Energieverlust, sondern aus den Reichweitekurven erhalten wird.

Bei der Wahl des Streuwinkels θ ist zu berücksichtigen, daß für $\theta \leq 90^\circ$ nicht nur gestreute Primärionen, sondern auch rückgestreute Targetteilchen auftreten können, was insbesondere für $\theta \lesssim 90^\circ$ zu einer störenden Verunreinigung des Primärionenstrahls führt (falls das Streutarget nicht aus demselben Isotop besteht).

Die Messung der Sekundärionenausbeute erfolgt mit dem gleichen Flugzeitspektrometer, das in Abschnitt 3.1 beschrieben ist. Zur Flugzeitmessung wird die übliche Elektronik verwen-

det (vgl. Abschnitt 3.8). Als Startdetektor dient ein Si-Detektor, mit dem auch die Energie der einfallenden Primärionen bestimmt werden kann. Dadurch ist es möglich, jedem nachgewiesenen Sekundärion die Energie des Primärions zuzuordnen, durch das es desorbiert wurde. Die Wertepaare der Primärionenenergie E_{pi} und der gemessenen Zeit t_m werden in einer zweidimensionalen Datenmatrix gespeichert; die Primärionen, für die kein Sekundärion nachgewiesen werden konnte, werden als Wertepaare $(E_{pi}, 0)$ registriert. Auf diese Weise werden alle Informationen, die zur Bestimmung der Sekundärionenausbeute benötigt werden, für alle Primärionenenergien in einem gewissen Energiebereich gleichzeitig gesammelt, damit also die Anregungsfunktionen simultan gemessen. Durch das Verfahren wird über alle Effekte gemittelt, die sich dadurch ergeben könnten, daß während der Messung der Primärionenstrahl verschiedene Stellen der Probe mit unterschiedlicher Intensität trifft. So sind ohne mehrfaches Ausmessen der Anregungsfunktionen reproduzierbare Ergebnisse zu erwarten. Während der Messung bleibt der Beschleuniger auf einer konstanten Energie eingestellt. Dadurch ist die Methode geeignet, auch mit Beschleunigern, bei denen eine Energievariation unmöglich oder zumindest sehr zeitraubend ist, HIID-Anregungsfunktionen zu messen (z.B. mit Cyclotron-Beschleunigern).

b) Experimenteller Aufbau

Die Methode zur Simultanmessung von Anregungsfunktionen wurde mit einem Aufbau getestet, der in Abbildung (A4.17) skizziert ist. Das Flugzeitspektrometer hatte eine Driftstrecke von 115 mm Länge. Als Streutarget diente eine Goldfolie; der Streuwinkel betrug 150° . Als Primärionen wurden ^{16}O -Ionen mit 30 MeV Strahlenergie verwendet; damit wurde eine maximale Primärionenenergie von 19.8 MeV erreicht (hierbei ist bereits der Energieverlust im Desorptionstarget berücksichtigt). Die Dicke des Streutargets wurde so gewählt (3.9 mg/cm^2), daß

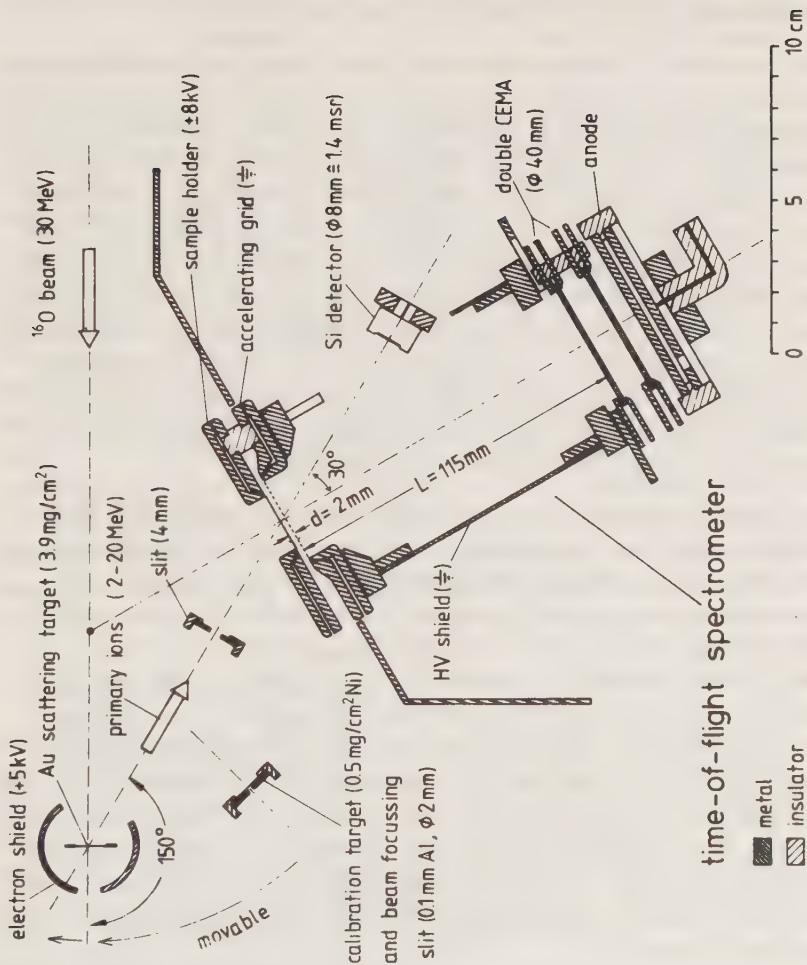


Abb. (A4.17): Experimenteller Aufbau zur Simultanmessung von Anregungsfunktionen.

die minimale Primärionenenergie auf 2.0 MeV beschränkt blieb. Dadurch wurde sichergestellt, daß der Si-Detektor nicht durch niederenergetische Primärionen überlastet wurde.

Der gestreute Primärionenstrahl wurde durch zwei Blenden kollimiert, eine mit 4 mm Durchmesser im Abstand von 40 mm vor dem Desorptionstarget, die andere mit 8 mm Durchmesser im Abstand von 68 mm hinter dem Desorptionstarget (Eintrittsblende des Primärionendetektors); das ergab einen Targetbrennfleck von 6 mm Durchmesser. Beide Blenden waren so abgestimmt, daß sie etwa den gleichen Raumwinkel von 1.4 msr für den gestreuten Primärionenstrahl definierten. Diese Anordnung ließ eine Reduzierung des Primärionenstroms gegenüber dem Teilchenstrom aus dem Beschleuniger um einen Faktor 1.6×10^{-8} erwarten. Ein Beschleunigerstrom von 100 nA hätte in diesem Fall einen Primärionenstrom von etwa 2000 Teilchen/s ergeben. Dieser Wert wurde im Experiment noch unterschritten.

Zur Energieeichung des Primärionendetektors wurde ein Eichtarget aus einer 0.5 mg/cm^2 dicken Ni-Folie eingebaut, das an die Stelle des Streutargets geschwenkt werden konnte. Die Streuung am Eichtarget lieferte Primärionen mit einer minimalen Energie von 4.8 MeV und einer maximalen Energie von 7.8 MeV. Diese Energien bildeten mit der maximalen Energie der Streuung an Gold von 19.8 MeV drei Eichpunkte. Das Eichtarget war zusammen mit einer Blende von 2 mm Durchmesser montiert worden, um während der Eichmessung die Fokussierung des Beschleunigerstrahls überprüfen zu können. Um die Eichmessung nicht durch Rückstreuung zu stören, war diese Blende aus Aluminium gefertigt. Der Beschleunigerstrom konnte während der Messungen durch einen Faraday-Cup hinter dem Streutarget kontrolliert werden.

Durch den Beschuß des Streutargets mit dem relativ intensiven Beschleunigerstrahl wurden viele Sekundärelektronen erzeugt. Um zu verhindern, daß vagabundierende Elektronen die Flugzeitmessung stören konnten, wurde das Flugzeitspektrometer durch Abschirmbleche geschützt. Außerdem wurde über das Streutarget

ein isolierter Metallzylinder gestülpt, der lediglich Öffnungen für den direkten Beschleunigerstrahl und für die gestreuten Teilchen freiließ. Mit einer Hochspannung von +5 kV relativ zum Streutarget konnte ein Großteil der Sekundärelektronen eingefangen werden.

Die Analyse der Daten wurde an einem PDP7 on-line-Rechner durchgeführt. Das einzige Analysierprogramm, das auch die Verarbeitung der $(E_{pi}, 0)$ -Wertepaare erlaubte, bot leider sonst sehr bescheidene Möglichkeiten. Die Daten mußten in einer zweidimensionalen Matrix mit 3072 Speicherplätzen abgespeichert werden, was für die Flugzeit 265 Kanäle und für die Primärionenenergie maximal 12 Kanäle zuließ. Dadurch konnten die Anregungsfunktionen nur in 10 groben Energieintervallen von fast 2 MeV Breite gemessen werden (der oberste und der unterste Kanal mußte zur Sicherheit freigehalten werden). Die Breite der Energieintervalle führte zu einer schlechten Flugzeitauflösung (bis zu 4 ns). Zusammen mit der geringen Kanalauflösung für die Flugzeit ergaben sich bei der Auswertung der Spektren relativ große Fehler für die Peakintegration, zumindest bei Massenlinien kleiner Intensität.

c) Experimentelle Ergebnisse

Als Test der neuen Methode wurden die bereits aus vorangegangenen Messungen bekannten (vgl. Abschnitt 4.3) Anregungsfunktionen positiver Sekundärionen für den Beschuß einer Valin-Probe mit ^{16}O -Primärionen nochmals nachgemessen. Es wurde dabei die gleiche Valin-Probe ($50 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ auf $0.5 \mu\text{m}$ Ni-Folie) verwendet. Mit einem Beschleunigerstrahl von 30 MeV Strahlenergie wurden die Anregungsfunktionen zwischen 2.6 und 19.8 MeV Primärionenenergie bestimmt.

In Abbildung (A4.18) ist die zweidimensionale Datenmatrix gezeigt. Man erkennt die 10 Flugzeitspektren, die den verschiedenen Primärionenenergien zugeordnet sind (Energienmaßstab am rechten Rand). Die Intensitäten der einzelnen Massen-

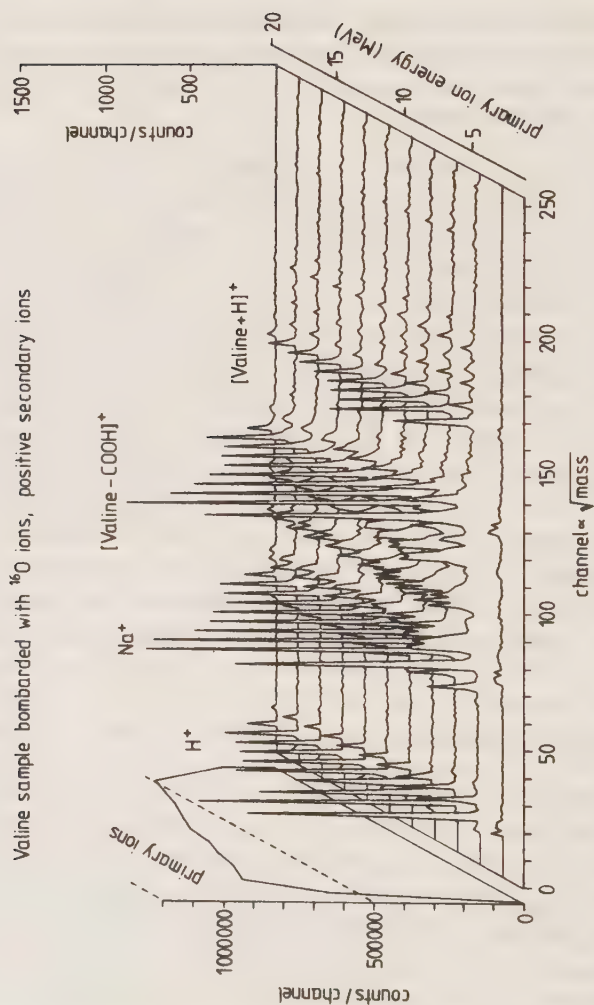


Abb. (A4.18): Zweidimensionales Spektrum einer Simultanmessung, bei der die Anregungsfunktionen verschiedener positiver Sekundärionen für den Beschuß einer Valin-Probe mit ^{16}O -Primärionen bestimmt wurden.

linien nehmen mit wachsender Primärionenenergie stark ab. Das liegt zum einen an der ebenfalls abfallenden Energieverteilung der Primärionen (vgl. Abschnitt 4.4a), zum anderen aber an der Abnahme der Sekundärionenausbeute in diesem Energiebereich (vgl. Abbildung (A4.14)). Die Energieverteilung der Primärionen ist (perspektivisch verzerrt) am linken Rand zu erkennen. Die Auswertung dieser Datenmatrix ist einfach: man erhält (abgesehen von energieunabhängigen Anpassungsfaktoren) die relative Ausbeute für ein Energieintervall sofort, indem man in dem entsprechenden Flugzeitspektrum die Intensität der Massenlinie durch die Gesamtintensität des gesamten Spektrums dividiert.

Bei diesem Experiment wurde darauf verzichtet, die Anregungsfunktionen für jede Sekundärionensorte mit einem entsprechenden Startdelay zur Beseitigung des Schatteneffekts gesondert zu messen. In den vorausgegangenen Experimenten hatte sich gezeigt, daß der Schatteneffekt nur klein war, und eine Energieabhängigkeit nicht feststellbar war. Die Anregungsfunktionen wurden im übrigen an den vorhandenen Kurven nach dem in Abschnitt 4.3b beschriebenen Verfahren durch energieunabhängige Faktoren angepaßt. Bestimmt wurden die Ausbeuten für die Massenlinien H^+ , Na^+ , $[Valin-COOH]^+$ und $[Valin+H]^+$. Abbildung (A4.19) zeigt die Ergebnisse dieser Testmessung (dunkle Dreiecke) zusammen mit den Ergebnissen aus den vorausgegangenen Messungen (helle Dreiecke). Die sehr gute Übereinstimmung im Kurvenverlauf der Anregungsfunktionen spricht nicht nur für die neue Methode, sondern zeigt insbesondere auch die Güte der alten Daten, die durch mehrfaches schrittweises Ausmessen der Anregungsfunktionen erhalten wurden. Die Kurven der neuen Messung lassen einen glatteren Verlauf erkennen, was auf eine bessere Reproduzierbarkeit hindeutet.

Die Testmessung an einer Valin-Probe hat bestätigt, daß die neue Methode die Erwartungen erfüllt, die in sie gesetzt wurden: Die Simultanmessungen lieferten die gleichen Ergebnisse wie die Einzelmessungen mit noch besserer Reproduzierbarkeit. Die Messung einer Anregungsfunktion erfolgte in weniger als

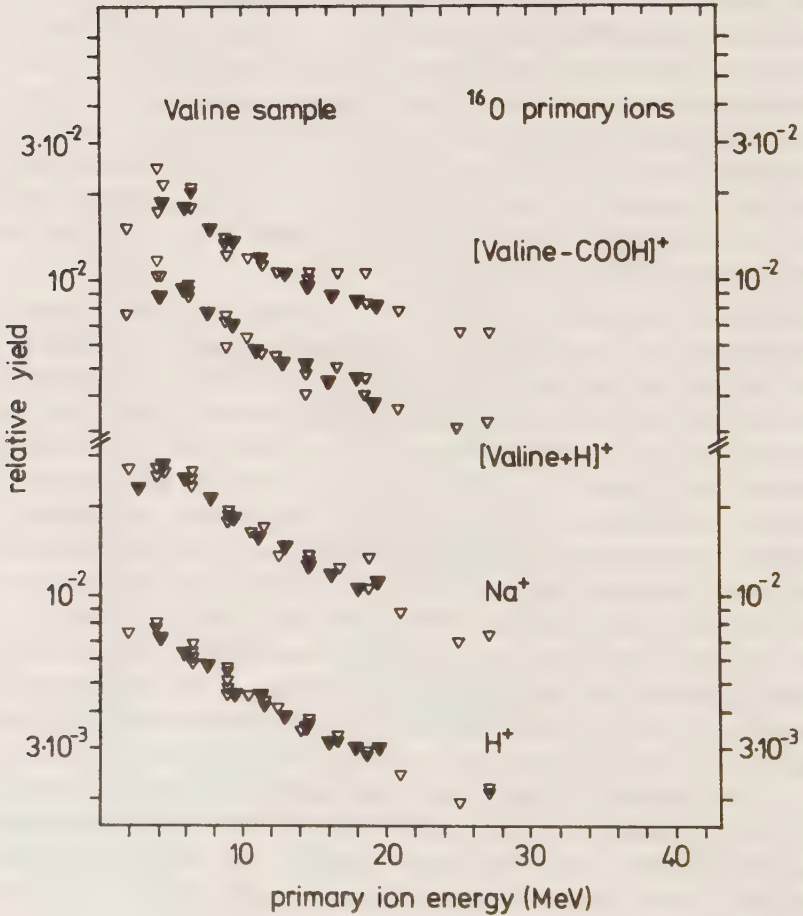


Abb. (A4.19): Anregungsfunktionen verschiedener positiver Sekundärionen für den Beschuss einer Valin-Probe mit ^{16}O -Primärionen. Vergleich der Ergebnisse einer Simultanmessung ($\blacktriangledown$) mit den Ergebnissen von Einzelmessungen ($\triangledown$).

zwei Stunden. Damit erwies sich die neue Methode etwa um einen Faktor drei schneller als das alte Verfahren. Der Beschleuniger konnte mit "normalen" Teilchenströmen betrieben werden; die Strahlenergie mußte nicht geändert werden. Der gestreute Primärionenstrahl war frei von unerwünschten Strahlkomponenten, weswegen auf die Koinzidenzschaltung entsprechend Abbildung (A4.9) verzichtet werden konnte.

Das Verfahren zur Simultanmessung von Anregungsfunktionen ermöglicht es auch, die Anregungsfunktionen für Proben mit geringen Sekundärionenausbeuten zu bestimmen. Dies wurde am Beispiel einer Glutaminsäureprobe demonstriert. Als Dicarbonsäure zeigt Glutaminsäure wegen ihrer verstärkten Anionenaktivität nur eine geringe Tendenz, bei HIID quasimolekulare Ionen auszubilden [Sch79]. Mit der neuen Methode war es möglich, nicht nur für H^+ , Na^+ -Sekundärionen und unspezifische Ionen der Massenzahlen 63 und 69, sondern auch für das quasimolekulare Ion $[M+1]^+$ in relativ kurzer Meßzeit (etwa 3 h) brauchbare Anregungsfunktionen zu erhalten.

Abbildung (A4.20) zeigt das zweidimensionale Spektrum für den Beschuß einer Glutaminsäure-Probe mit ^{16}O -Primärionen. Alle experimentellen Bedingungen waren bei diesem Experiment die gleichen wie bei den Messungen an der Valin-Probe. Abbildung (A4.21) zeigt ein eindimensionales Flugzeitspektrum, aus dem ersichtlich ist, welche Massenlinien ausgewertet wurden. Bei den Abbildungen kann man entnehmen, daß wegen der geringen Zählraten die Auswertung insbesondere der $[M+1]^+$ -Linie einige Schwierigkeiten bereitete, nicht zuletzt wegen der oben erwähnten schlechten Kanalauflösung. Die Anregungsfunktionen sind in Abbildung (A4.22) zu sehen. Man erkennt den im Rahmen der (natürlich relativ großen) Fehler jeweils glatten Kurvenverlauf der Anregungsfunktionen.

Vergleicht man die Anregungsfunktionen positiver Sekundärionen für den Beschuß von Valin und den Beschuß von Glutaminsäure, so sieht man, daß in beiden Fällen die Ausbeuten aller Sekundärionen den gleichen Energieverlauf zeigen. Auf diesen Sachverhalt wird in Abschnitt 5.3 noch näher eingegangen.

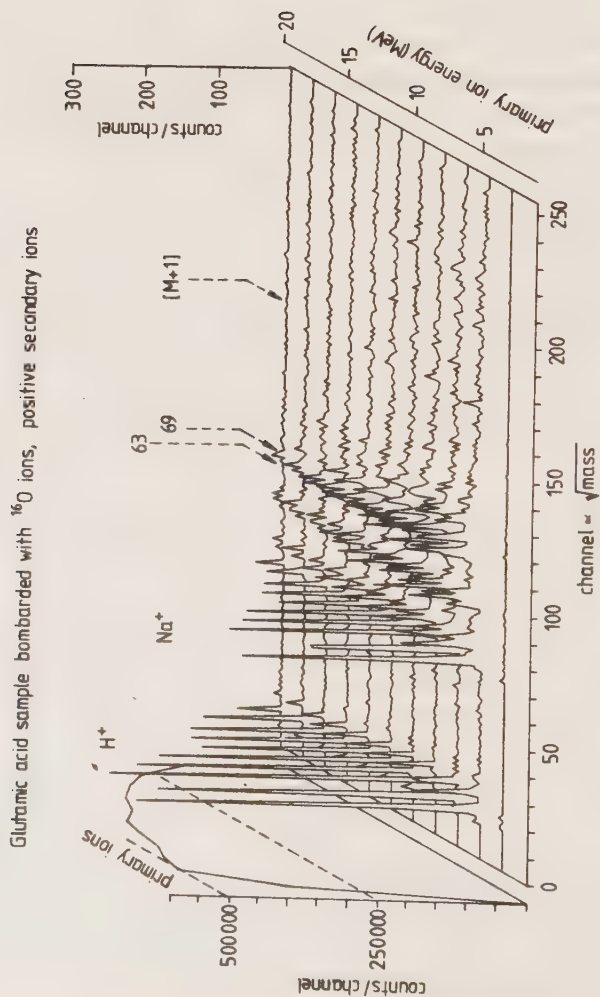


Abb. (A4.20): Zweidimensionales Spektrum einer Simultanmessung, bei der die Anregungsfunktionen verschiedener positiver Sekundärionen für den Beschuss einer Glutaminsäure-Probe mit ^{16}O -Primärionen bestimmt wurden.

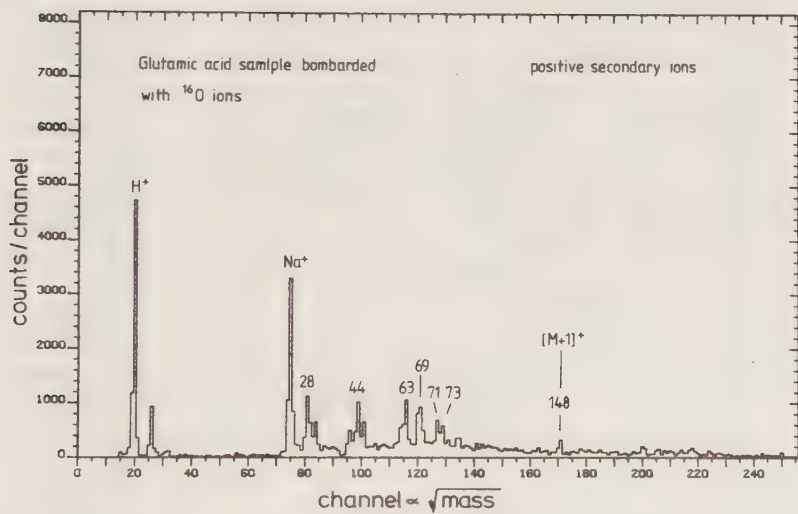


Abb. (A4.21): Flugzeit-Massenspektrum positiver Sekundärionen für den Beschuss einer Glutaminsäure-Probe mit ^{16}O -Primärionen.

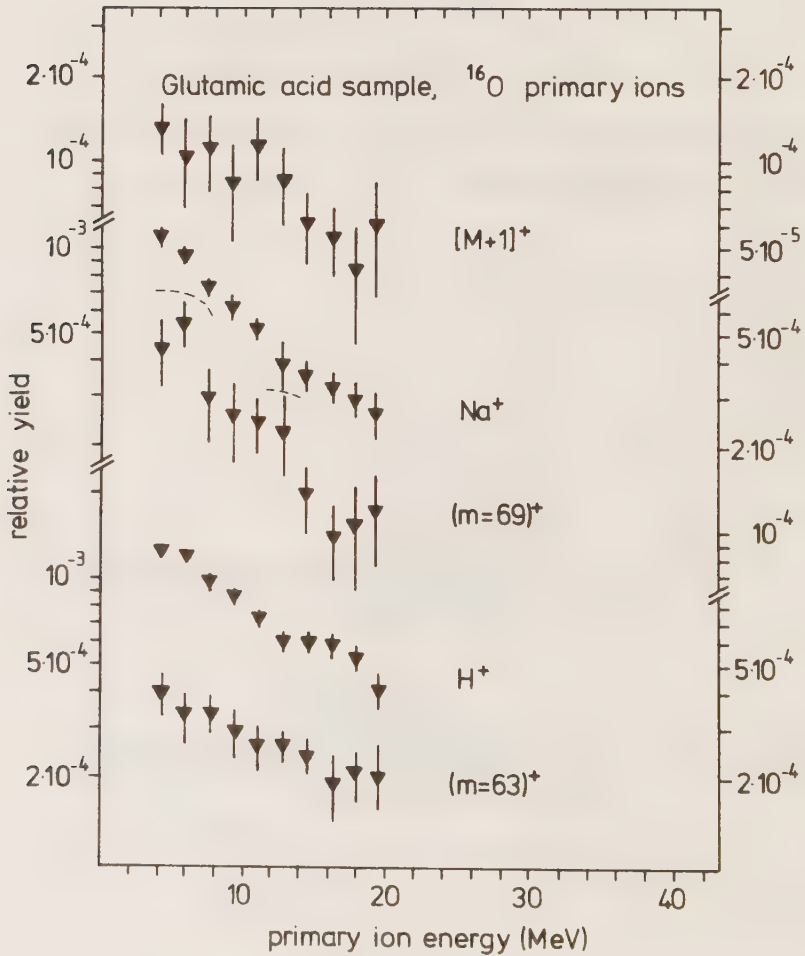


Abb. (A4.22): Anregungsfunktionen verschiedener positiver Sekundärionen für den Beschuss einer Glutaminsäure-Probe mit ^{16}O -Primärionen.

4.5 Reproduzierbarkeit von Massenspektren und Abhängigkeit der Fragmentierung von Primärionenparametern

Bei den in den Abschnitten 4.3 und 4.4 beschriebenen Messungen von Anregungsfunktionen wurde jedesmal dieselbe Valin-Probe verwendet. Die Messungen wurden in mehreren Meßläufen durchgeführt, zwischen denen die Probe jeweils längere Zeit (bis zu 6 Monate) ohne besondere Vorkehrungen an Luft gelagert wurde. In Voruntersuchungen wurden darüberhinaus verschiedene andere Valin-Proben verwendet. Aus all diesen Daten lassen sich erste Aussagen darüber gewinnen, wie gut in HIID-Massenspektren die Intensitätsverhältnisse der Massenlinien bei verschiedenen Messungen reproduzieren lassen.

In Abbildung (A4.23) sind die Intensitätsverhältnisse der H^+ -, Na^+ - und $[Valin-COOH]^+$ -Linie bezogen auf die Intensität des quasimolekularen Ions $[Valin+H]^+$ dargestellt. Die Intensitätsverhältnisse entsprechen unmittelbar den Zählratenverhältnissen der entsprechenden Massenlinien eines Massenspektrums. Aufgetragen sind diese Werte über dem linearen Energietransfer (LET). Der LET gibt die Energie an, die vom Primärion entlang einer gewissen Wegstrecke an die Probe übertragen wird, diese Größe ist gleich dem differentiellen Energieverlust des Primärions. Diese Auftragsart wurde gewählt, da die Messungen zur Sekundärionenausbeute einen Zusammenhang zwischen Ausbeute und LET vermuten lassen (vgl. Abschnitte 4.3c und 5.3).

Es fällt in Abbildung (A4.23) zunächst auf, daß das Intensitätsverhältnis für das Fragmention $[Valin-COOH]^+$ bis auf geringe Abweichungen konstant verläuft, für Na^+ größere Abweichungen aufweist und für H^+ sehr große Streuungen zeigt. Weiter fällt aber auf, daß zwischen den Abweichungen und dem LET sowie der Primärionensorte keine eindeutige Korrelation besteht. Untersucht man genauer, unter welchen experimentellen Bedingungen die einzelnen Daten zustande gekommen sind, so lernt man folgendes: Das H^+ -Intensitätsverhältnis reagiert

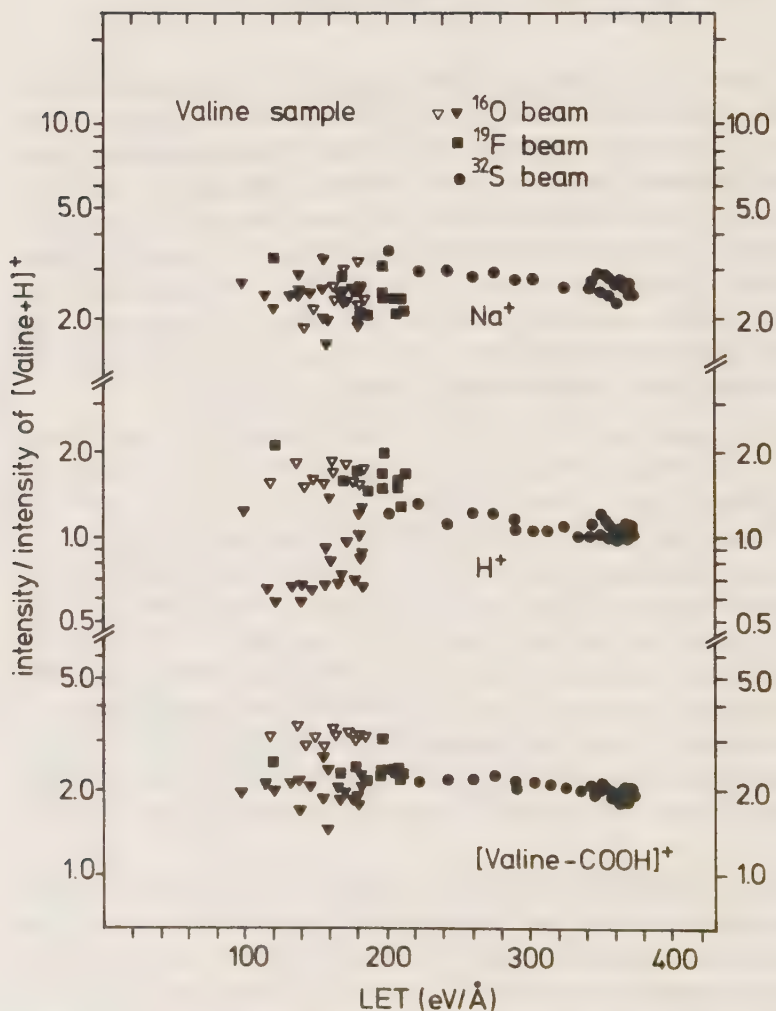


Abb. (A4.23): Verhältnis der Intensitäten verschiedener Sekundärionen zur Intensität des quasimolekularen $[\text{Valin}+\text{H}]^+$ -Ions für den Beschuß von Valin-Proben mit verschiedenen Primärionen.

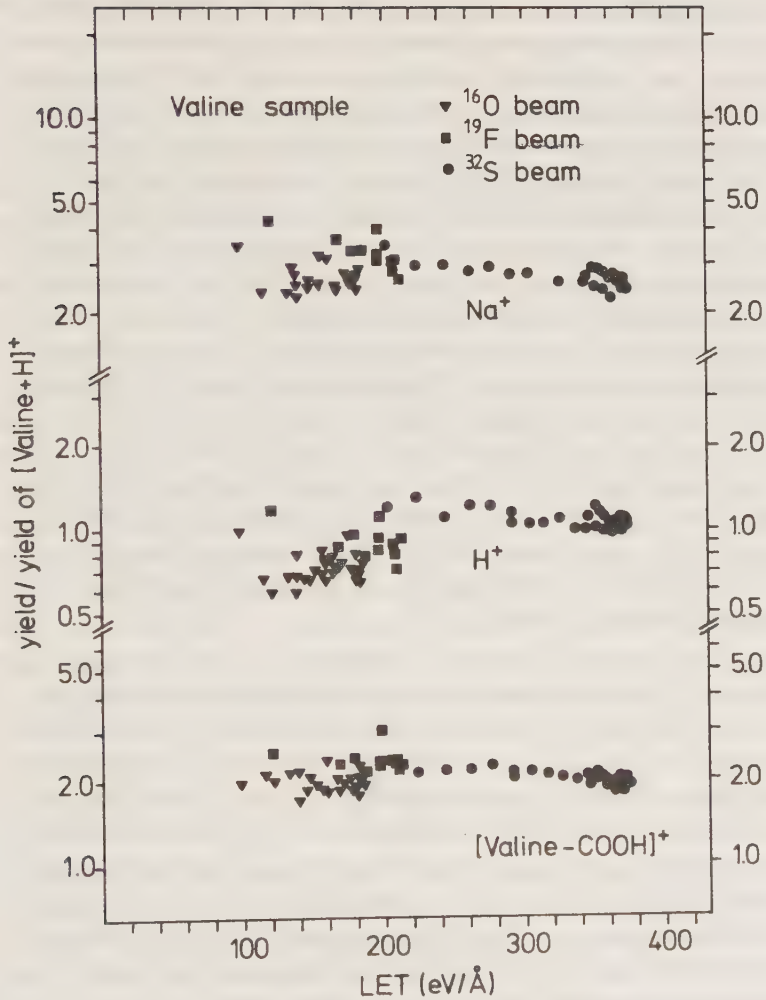


Abb. (A4.24): Verhältnisse der relativen Ausbeuten verschiedener Sekundärionen zur relativen Ausbeute des quasimolekularen $[\text{Valin+H}]^+$ -Ions für den Beschuß von Valin-Proben mit verschiedenen Primärionen.

besonders empfindlich auf Veränderungen der elektronischen Schwellen der Nachweiselektronik für den Sekundärionen-detektor. Veränderungen der Schwellen um nur 5 % konnten unter Umständen das Intensitätsverhältnis um fast 40 % ändern. Die Intensitätsverhältnisse für Na^+ und $[\text{Valin-COOH}]^+$ zeigten diese starke Abhängigkeit von der Einstellung der elektronischen Schwellen nicht. Das Intensitätsverhältnis für Na^+ war in verschiedenen Meßläufen nur dann verschieden, wenn die Probe zwischenzeitlich gelagert wurde, oder wenn eine neue Probe eingesetzt wurde. Letzteres ist nicht weiter verwunderlich, da die Arbeitsgeräte, die bei der Probenherstellung verwendet werden, alle mehr oder weniger mit Natrium kontaminiert sind, und außerdem die HIID besonders sensitiv für den Nachweis von Natrium zu sein scheint (vgl. z.B.: [Kr78]). Die einzige größere Abweichung für $[\text{Valin-COOH}]^+$ (helle Dreiecke) ergab sich für ein Experiment, bei dem die Probe zuvor längere Zeit gelagert und zudem für dokumentarische Zwecke fotografiert worden war. Es kann nicht ausgeschlossen werden, daß dabei die Probe von den Fotolampen aufgeheizt und teilweise zerstört wurde.

In Abbildung (A4.24) sind die Verhältnisse der relativen Ausbeuten der verschiedenen Sekundärionen bezogen auf die Ausbeute von $[\text{Valin+H}]^+$ über dem LET aufgetragen. Im Gegensatz zu Abbildung (A4.23) sind in dieser Darstellung Einflüsse der Probenherstellung und unterschiedlicher experimenteller Bedingungen weitgehend dadurch eliminiert, daß die Sekundärionenausbeuten verschiedener Experimente gegenseitig angepaßt wurden (vgl. Abschnitt 4.3b). Abbildung (A4.24) zeigt also nur die Einflüsse der Primärionenparameter auf die Intensitätsverhältnisse der Massenlinien. Hier zeigt sich, daß die Ausbeuteverhältnisse im Rahmen der experimentellen Fehler konstant sind. Insbesondere gilt dies für die $[\text{Valin-COOH}]^+$ -Kurve, die das Fragmentierungsverhalten von Valin charakterisiert. Lediglich für H^+ ist ein Unterschied des konstanten Werts zwischen den Messungen für Beschuß mit ^{32}S -Ionen und dem Beschuß mit anderen Primärionen festzustellen. Das kann

aber darauf zurückzuführen sein, daß sich zwischen der Messung mit ^{32}S -Primärionen und der Referenzmessung mit ^{16}O -Primärionen die elektronischen Schwellen veränderten, und so die Anpassung der ^{32}S -Daten falsch wurde.

Die Untersuchungen können noch kein abgerundetes Bild liefern, zudem sie nur an einer einzigen Probensubstanz durchgeführt wurden. Sie lassen sich aber folgendermaßen zusammenfassen: Die Intensitätsverhältnisse der Massenlinien in HIID-Massenspektren sind von der Primärionensorte, der Primärionenenergie oder dem Energieverlust der Primärionen unabhängig. Durch den Beschuß mit Schwerionen lassen sich sehr gut reproduzierbare Massenspektren erhalten. Eine Beeinflussung des Fragmentierungsverhaltens durch Primärionenparameter konnte im Fall von Valin nicht erreicht werden. Die Intensitätsverhältnisse verschiedener Massenlinien können von der Probenherstellung abhängen. Das gilt insbesondere für die unspezifischen Verunreinigungen H^+ und Na^+ . Im Fall von Valin konnte keine Abhängigkeit der Intensitätsverhältnisse von $[\text{Valin-COOH}]^+$ und $[\text{Valin+H}]^+$ von der Probenherstellung beobachtet werden. Die H^+ -Intensität kann dazu dienen, während eines Experiments an einer Probe geringfügige Veränderungen der experimentellen Bedingungen festzustellen.

4.6 Desorption schwerer Moleküle

Nachdem es bei der spaltfragmentinduzierten Desorption insbesondere möglich ist, auch sehr schwere Moleküle desorbieren zu können, wurde in der vorliegenden Arbeit der Frage nachgegangen, ob mit Primärionen, die leichter und wesentlich niedere energetischer sind als der Großteil der ^{252}Cf -Spaltfragmente, auch die Desorption relativ schwerer Moleküle mit einer Masse größer als 1000 amu (diese Zahl wird oft als "Schallgrenze" angesehen) möglich ist. Es wurde das Polypeptid Gramacidin-D mit der molekularen Masse 1892 amu als Probe gewählt. Diese Substanz schien besonders deswegen geeignet,

da sie eine Reihe von Fragmentionen erwarten ließ (Aufbruch von Peptidbindungen), die eine sukzessive Masseneichung des Flugzeitspektrums ermöglichen würden.

In den Abbildungen (A4.25) und (A4.26) sind die Spektren positiver Sekundärionen gezeigt, die für den Beschuß mit ^{16}O -Primärionen bei einer Strahlenergie von 10 MeV (6.5 MeV Primärionenenergie) aufgenommen wurden. Abbildung (A4.26) zeigt den Bereich kleiner Massen, der mit guter Kanalauflösung (4 ns/Kanal) gemessen wurde, um die zahlreichen Fragmentlinien genau zu eichen. Mit dieser Eichung wurden die Fragmentlinien des Gesamtspektrums (Abbildung (A4.26)) identifiziert und damit das Gesamtspektrum geeicht. In diesem Spektrum erkennt man einen breiten Peak um 1900 amu. Dieser Peak kann den quasimolekularen Ionen zugeordnet werden. (Der Autor weiß aus eigenen Messungen mit Spaltfragmenten, daß bei Gramacidin-D eine Reihe von Massenlinien um 1900 amu zu finden sind, die im vorliegenden Fall natürlich nicht getrennt sind).

In Abbildung (A4.27) sind zum Vergleich die Spektren für positive und negative Sekundärionen gezeigt (beide im logarithmischen Intensitätsmaßstab). Man erkennt im Spektrum negativer Ionen an der Stelle einen Peak, wo im Spektrum positiver Ionen die quasimolekularen Ionen auftreten; dieser Peak ist allerdings nur schwach ausgeprägt.

Die Desorption von Sekundärionen mit Massen größer als 1000 amu ist also nicht nur durch Beschuß mit ^{252}Cf -Spaltfragmenten möglich, sondern auch durch Beschuß mit leichteren und niederenergetischeren Primärionen.

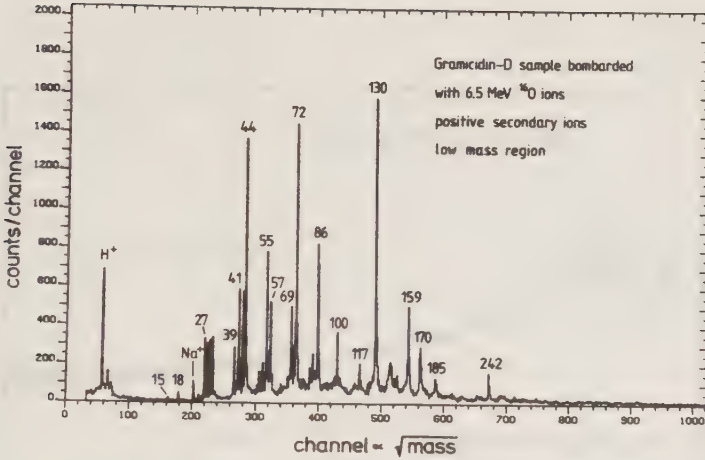


Abb. (A4.25): Flugzeit-Massenspektrum positiver Sekundärionen für den Beschuss einer Gramicidin-D-Probe mit ^{16}O -Primärionen (Bereich kleiner Massen).

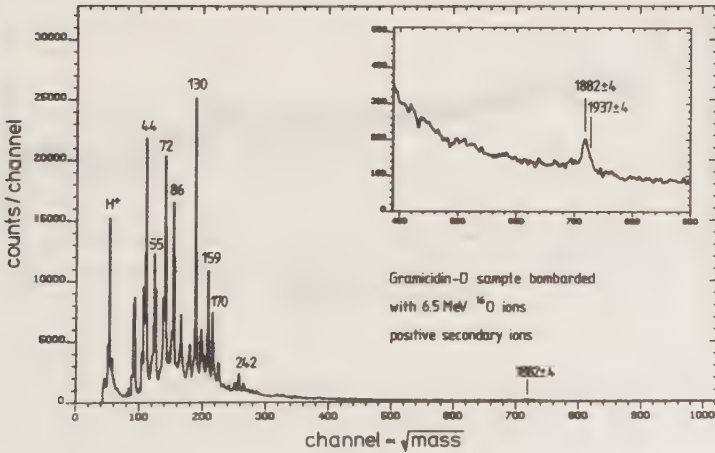


Abb. (A4.26): Flugzeit-Massenspektrum positiver Sekundärionen für den Beschuss einer Gramicidin-D-Probe mit ^{16}O -Primärionen (gesamter Massenbereich).

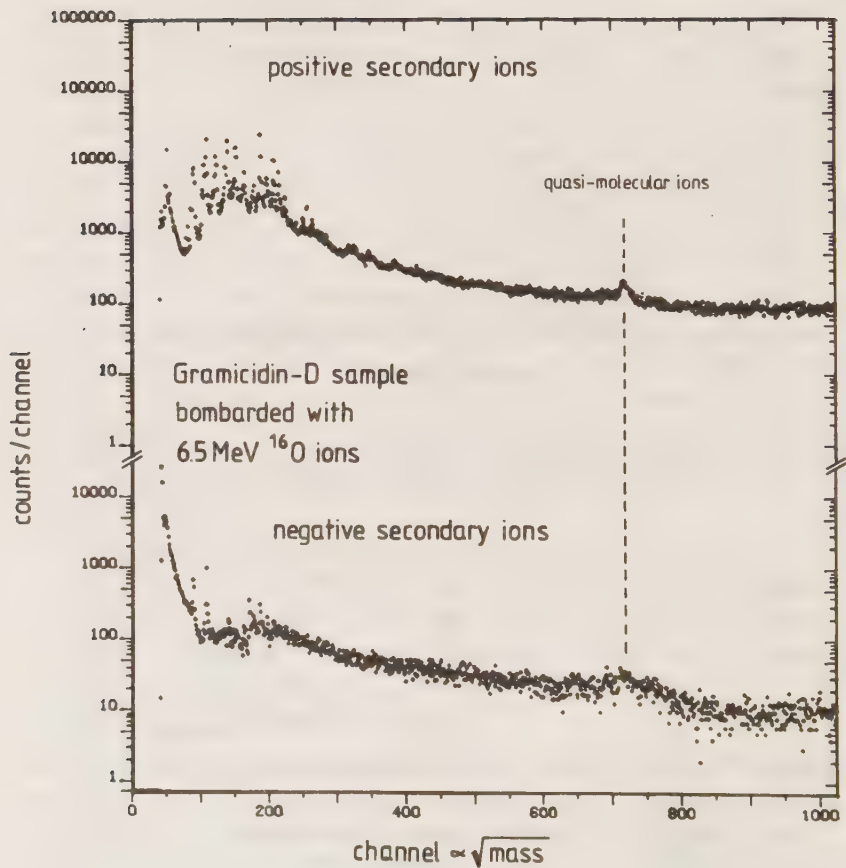


Abb. (A4.27): Flugzeit-Massenspektren positiver und negativer Sekundärionen für den Beschuß einer Gramicidin-D-Probe mit ^{16}O -Primärionen.

5. Diskussion

Bereits in der Einführung (Kapitel 1) wurde herausgestellt, daß die Phänomene der HIID nicht mit den herkömmlichen Vorstellungen über Sputtering erklärt werden können. Schon die ersten experimentellen Untersuchungen zum Desorptionsmechanismus gaben Anlaß zur Entwicklung neuer Modellvorstellungen. Bis zum gegenwärtigen Zeitpunkt wurden drei Modellansätze vorgeschlagen: das "high-temperature thermal pulse"-Modell (im folgenden kurz HTTP genannt) von Macfarlane und Torgerson [Ma76], das "collective electronic perturbation"-Modell (kurz CEP) von Krueger [Kr79] und das "thermalized ion explosion"-Modell (kurz TIE) von Seiberling und Mitarbeitern [Se80]. In diesem Kapitel werden zunächst die wesentlichen Züge der Modelle vorgestellt und anhand der bisher existierenden experimentellen Untersuchungen diskutiert. Anschließend wird darauf eingegangen, welche Aspekte für die Diskussion der HIID-Modelle sich aus den experimentellen Beobachtungen der vorliegenden Arbeit zur axialen Energieverteilung und zur Ausbeute der Sekundärionen ergeben.

5.1 Modellansätze zur HIID

Alle drei hier vorgestellten Modelle befinden sich noch in einem anfänglichen Entwicklungsstadium. Mit Ausnahme des TIE-Modells erlauben sie nur sehr qualitative Aussagen zu den meisten experimentellen Beobachtungen und lassen kaum konkrete Rechnungen zu, die mit den Daten verglichen werden könnten.

Ein Grund ist vielleicht darin zu sehen, daß alle Modelle ausgehend von nur sehr wenigen experimentellen Beobachtungen entwickelt wurden.

a) Das "high-temperature thermal pulse"-Modell

Das von Macfarlane und Torgerson schon sehr früh propagierte Modell [Ma76] basiert auf Vorstellungen, die Mozumder [Mo69] über die Entstehung von Teilchenspuren beim Durchgang von Ionen durch Materie entwickelt hat: Ein Spaltfragment gibt entlang seines Weges seine Energie in elastischen Stößen an die Targetelektronen ab. Der Energieübertrag an ein Elektron ist meist geringer als 100 eV. Diese niederenergetischen Elektronen besitzen eine geringe Reichweite, so daß die vom Spaltfragment abgegebene Energie innerhalb eines Radius von etwa $25 \text{ \AA}$ entlang dessen Flugbahn lokalisiert bleibt. Die wenigen höherenergetischen Elektronen ($> 100 \text{ eV}$) deponieren etwa 1 % des Energieverlusts in einem Radius von etwa $100 \text{ \AA}$ entlang der Flugbahn des Spaltfragments. Es bildet sich also ein sogenannter "hot core" aus, der sich auf eine Temperatur von einigen 10^4 K aufheizt, und ein "outer sheat" mit geringerer Temperatur. Der thermische Puls besitzt nach Mozumder eine mittlere Lebensdauer von 10^{-11} s ; in dieser Zeit sind schnelle Ionen-Molekülreaktionen, wie z.B. H^+ -Transfer und schnelle Dissoziationen ($\approx 10^{-14} \text{ s}$) möglich, während Molekülfragmentierungen in den meisten Fällen langsamer ablaufen (10^{-10} bis 10^{-9} s) [Mo69].

Das HTTP-Modell geht davon aus, daß dort, wo der hot core die Oberfläche durchdringt (während der Lebensdauer des thermischen Pulses) die Sekundärionen aus einem lokalen thermischen Gleichgewicht desorbiert werden. Die Geschwindigkeit, mit der die Ionen die Oberfläche verlassen, entspricht der thermischen Bewegung im hot core. Macfarlane und Torgerson sahen diese Vorstellungen durch Messungen der axialen Geschwindigkeitsverteilungen von Cs^+ - und Br^- -Sekundärionen für den Beschuß einer CsBr-Probe mit ^{252}Cf -Spaltfragmenten bestätigt. Sie erhielten gaußförmige Geschwindigkeitsverteilungen mit einer mittleren Geschwindigkeit $v = 0$. Das Auftreten von Ionen, die zunächst in die Probe hineinfliegen (negative Geschwindigkeiten) und dann durch die Beschleunigungsspannung des Spektrometers umgekehrt werden und so nachgewiesen werden

können, wurde als möglich erachtet, da die Desorption aus einem plasmaähnlichen Zustand angenommen wurde [Ma77a]. Gaußförmige Verteilungen für eine Geschwindigkeitskomponente erwartet man für Teilchen, die sich im thermischen Gleichgewicht befinden [La71]. Aus der Halbwertsbreite läßt sich die Temperatur ermitteln. Es ergaben sich für die Cs^+ - und Br^- -Ionen etwa gleiche Temperaturen von $(6.6 \pm 0.1) \times 10^4$ K bzw. $(6.5 \pm 0.1) \times 10^4$ K, was als weiterer Hinweis auf thermisches Gleichgewicht gedeutet wurde. Die Temperatur T des hot core läßt sich aus Mozumders Spur-Modell [Mo69] folgendermaßen ausrechnen:

$$(5.1) \quad T = \frac{dE/(p \cdot dx)}{\pi \cdot C_v \cdot r_o^2} ,$$

mit dem mittleren spezifischen Energieverlust $dE/(p \cdot dx)$, der Wärmekapazität der Probensubstanz C_v und dem Radius r_o des hot core. Die Rechnungen ergaben für CsBr etwa 2×10^4 K.

Gegen das HTTP-Modell wurden verschiedene Argumente vorgebracht. Spätere, sorgfältige Messungen der Geschwindigkeitsverteilungen von Sekundärionen ([Fü77], [Wi77], [Be78]) zeigten z.B., daß keine negativen axialen Geschwindigkeitskomponenten beobachtet werden. Die mittleren Geschwindigkeiten entsprechen Energien von einigen eV, wobei die Verteilungen asymmetrisch sind, mit einem steilen niederenergetischen Anstieg und einem flacheren höherenergetischen Abfall. Die Breiten der Geschwindigkeitsverteilungen sind für verschiedene Sekundärionen unterschiedlich; insbesondere ist die Breite für Wasserstoffionen wesentlich größer als für die übrigen Sekundärionen. Diese Beobachtungen wurden so gedeutet, daß die Desorption nicht durch einen thermischen Prozeß verursacht wird. Es wird ferner darauf hingewiesen [Fü77], daß selbst unter Annahme eines thermischen Desorptionsprozesses von den Geschwindigkeitsverteilungen nicht unmittelbar auf die Temperatur, die für die Desorption maßgeblich ist, geschlossen werden darf, da stochastische Verteilungen der Oberflächenpotentiale (be-

dingt z.B. durch Oberflächenkontaminationen) eine höhere Temperatur vortäuschen können.

Vom theoretischen Standpunkt gibt es ein Gegenargument gegen Mozumders Spur-Modell, auf dem ja das HTTP-Modell unmittelbar aufbaut: Berücksichtigt man die Wärmeleitung in der Probe, so ist die Ausbildung eines thermischen Equilibriums allein über die Elektronen nicht möglich. Schätzt man nämlich die Zeit ab, die die Elektronen benötigen, ihre Energie an die Targetatome abzugeben, so findet man, daß diese erheblich länger ist als die Zeit, in der diese Energie über Wärmeleitung wieder abgeführt wird (im Fall einer UF_4 -Probe z.B. mehr als fünfzigmal [Se80]).

b) Das "collective electronic perturbation"-Modell

Das Modell wurde von Krueger vorgeschlagen [Kr79]. Es geht davon aus, daß das rasch fliegende Primärion durch seine effektive Kernladung Z_{eff} eine hochfrequente Polarisierung des Elektronenplasmas in der Probe hervorruft, die mit Ionen an der Oberfläche wechselwirkt, wodurch diese desorbiert werden. Den Desorptionsvorgang kann man auch so verstehen [Kr??], daß durch den Vorbeiflug des Primärions, das Oberflächenpotential der polar gebundenen Ionen plötzlich zusammenbricht, und so die Ionen freigesetzt werden. Diese Vorstellung kann entsprechend auf Moleküle mit einer polaren Struktur übertragen werden [Kr??].

Die Existenz kollektiver Schwingungen des Elektronenplasmas, die beim Durchgang von Ionen durch Materie (bis zu einem gewissen Grad auch in Isolatoren) angeregt werden, wurde durch Experimente von Gemmell und Mitarbeitern [Ge75] belegt. Diese Plasmaschwingungen führen zu einer rasch oszillierenden Elektronendichteverteilung, die sich in Form einer Bugwelle (electronic wake) mit dem Primärion durch den Festkörper bewegt. Jüngste Messungen von HIID-Anregungsfunktionen [Su80] liefern Hinweise auf eine Einsatzschwelle für die Sekundärionendesorption bei sehr niedrigen Primärionengeschwindigkeiten (etwa

2×10^8 cm/s), die sich mit der Grenzggeschwindigkeit für das Entstehen von electronic wakes deckt [Sch78]. Das kann unter Umständen als Zusammenhang zwischen den electronic wakes und der HIID interpretiert werden [Su80].

Der Desorptionsvorgang wird im CEP-Modell als Störung behandelt. In der "sudden approximation" der quantenmechanischen Störungstheorie werden für den einfachen Fall eines eindimensionalen harmonischen Oszillators die Energieverteilungen der emittierten Sekundärionen ausgerechnet [Kr79]. Diese Rechnungen liefern Energieverteilungen, die proportional sind zu $\exp(-\sqrt{\mu/\hbar D} \cdot \epsilon)$, mit der reduzierten Masse μ von desorbiertem Ion und einem Nachbaratom, der "Rückstellkraft" D und der Sekundärionenenergie ϵ . Die endgültige Form der Energieverteilungen wird aber außerdem bestimmt durch den teilweisen Wiedereinfang der Sekundärionen. Für den Wiedereinfang werden verschiedene empirische Ansätze ([Kr79], [Kr??]) vorgeschlagen. Die resultierenden Energieverteilungen geben qualitativ die Form der gemessenen Verteilungen wieder, insbesondere ergibt sich eine Massenabhängigkeit der Verteilungen, die für leichte Sekundärionen (z.B. Wasserstoffionen) breitere Verteilungen liefert als für schwerere Sekundärionen. Krueger führt noch eine ganze Reihe weiterer Aussagen seines Modells an [Kr??], die in etwa mit den experimentellen Beobachtungen übereinstimmen. Leider sind die Aussagen nur sehr qualitativ und lassen keinen quantitativen Vergleich mit den Experimenten zu.

c) Das "thermalized ion explosion"-Modell

Das Modell ist ähnlich wie das HTTP-Modell ein thermisches Modell zur HIID. Es wurde von Seiberling und Mitarbeitern zur Beschreibung der Desorption von U-Sekundärteilchen für den Beschuß von UF_4 mit ^{19}F im MeV-Bereich verwendet [Se80].

Die Ausbildung des thermischen Gleichgewichts erfolgt in diesem Modell über die "ion explosion", einen Mechanismus, der seit einiger Zeit bei der Entstehung von Teilchenspuren dis-

kutiert wird [Fl75]. Ein Primärion, das mit höherer Energie (MeV-Bereich) Materie durchfliegt, ionisiert entlang seines Weges die Targetatome und hinterläßt einen Schlauch mit positiv geladenen Ionen, die aufgrund der Coulombabstoßung explosionsartig auseinanderfliegen. Diese Ionen lösen Stoßkaskaden aus. Aufgrund des hohen Energieübertrags bei jedem Stoß ist die Bewegung der Ionen rasch thermalisiert. Die dafür benötigte Zeit ist von der gleichen Größenordnung wie die Zeit für die Wärmeableitung [Se80]; damit ist für Materialien niedriger Wärmeleitfähigkeit die Ausbildung eines Bereichs hoher Temperatur im thermischen Gleichgewicht (thermal spike) möglich. Eine weitere Voraussetzung für diesen Mechanismus ist eine geringe elektrische Leitfähigkeit des Materials, so daß es zur Ausbildung einer positiv geladenen Spur kommen kann. Dadurch ist die Spurbildung praktisch nur auf Isolatoren beschränkt, was sich durchaus mit den experimentellen Beobachtungen deckt [Si77].

In ähnlicher Weise wie beim HTTP-Modell wird beim TIE-Modell impliziert, daß die Desorption der Sekundärteilchen von der Oberfläche aus der gasähnlichen Phase des thermal spike erfolgt. Die gemessenen Geschwindigkeitsverteilungen von neutralen Sekundärteilchen ergeben tatsächlich eine Maxwellverteilung mit einer Temperatur von etwa 3500 K ([Gr80] und [Se80]). Daraus läßt sich ein spike-Radius von 24 Å ableiten.

Als entscheidende Größe für die Bildung einer Teilchenspur wird die Anzahl der Ionisationen entlang einer gewissen Wegstrecke der Primärionenflugbahn angesehen, die mit dJ/dx bezeichnet wird. Aus einfachen Annahmen ergibt sich ein linearer Zusammenhang zwischen der spike-Temperatur und $(dJ/dx)^2$. Aus der Maxwellverteilung und einem einfachen Ansatz für die Wärmeleitung läßt sich die Anzahl der Sekundärteilchen berechnen, die das Oberflächenpotential überwinden können. Es ergeben sich zwei Abschätzungen, zwischen denen nach Ansicht der Autoren [Se80] die wahre Lösung für die Sekundärteilchenausbeute S liegt:

$$(5.2) \quad S \propto (dJ/dx)^4$$

und

$$(5.3) \quad s \propto \frac{dJ}{dx} \exp \left\{ \frac{U_b r_o^2}{(dJ/dx)^2} \right\} ,$$

mit der Bindungsenergie U_b und dem spike-Radius r_o . Für dJ/dx wird folgende Geschwindigkeitsabhängigkeit angenommen [Be30]:

$$(5.4) \quad \frac{dJ}{dx} \propto \frac{Z_{eff}^2}{v^2} \ln(a \cdot v^2) ,$$

mit der effektiven Kernladung Z_{eff} , der Primärionengeschwindigkeit v und einer Konstanten a . Setzt man (5.4) in (5.2) bzw. (5.3) ein, ergibt sich in beiden Fällen ein sehr ähnlicher Energieverlauf der Sekundärteilchenausbeute.

Der Energieverlauf der Sekundärteilchenausbeute entsprechend den Formeln (5.2) und (5.3) wird in [Se80] mit den experimentellen Ergebnissen für die Ausbeute von Uran beim Beschuß von UF_4 mit ^{19}F -Ionen verglichen und liefert eine brauchbare Übereinstimmung. Ferner werden die Sekundärteilchenausbeuten für den Beschuß von UF_4 und Eis mit verschiedenen Primärionen bei einer fixen Energie mit den Vorhersagen des TIE-Modells verglichen; dabei wird zum Teil eine gute Übereinstimmung erreicht.

5.2 Vergleich der gemessenen axialen Energieverteilungen mit den Modellvorstellungen

Alle drei Modelle lassen zunächst keine unterschiedliche Form für die axialen Energieverteilungen erwarten. Die thermischen Modelle (HTTP und TIE) ergeben eine Maxwellverteilung der Sekundärteilchengeschwindigkeiten, die für die axiale Geschwindigkeitskomponente die Form einer Gaußverteilung hat. Die entsprechende Energieverteilung besitzt ein Maximum bei Null und fällt exponentiell ab. Das perturbation-Modell (CEP) sagt

ebenfalls eine exponentielle Energieverteilung voraus [Kr79]. Daß im CEP-Modell das Maximum der Energieverteilungen schließlich nicht bei Null liegt, ergibt sich allein aus der Berücksichtigung eines teilweisen Wiedereinfangs der Sekundärionen, der die niederenergetischen Komponenten ausfiltert. Ein solcher Wiedereinfang müßte auch bei den thermischen Modellen in geeigneter Form berücksichtigt werden.

Allein die Form der Energieverteilungen kann nichts darüber aussagen, welches der Modelle den Desorptionsmechanismus besser beschreibt. Dies gilt insbesondere, wenn man die Verteilungen von geladenen Teilchen betrachtet, da bei diesen verschiedene Einflüsse eine Rolle spielen, die den eigentlichen Mechanismus verschleiern können. Die Verteilungen sind z.B. gefaltet mit der Ionisationswahrscheinlichkeit, der Wiedereinfangswahrscheinlichkeit und mit Einflüssen der Oberflächenpotentiale. Über die entsprechenden Prozesse weiß man noch sehr wenig. Speziell über die Oberflächenpotentiale läßt sich bei den Proben, die bei den meisten HIID-Experimenten verwendet werden, sehr wenig aussagen.

Die oben angeführten Einflüsse auf die Desorption könnten auch für die Diskrepanz in den beobachteten Geschwindigkeitsverteilungen bei der Desorption von U-Atomen [Gr80] und der Desorption von Sekundärionen ([Fü77], [Wi77], [Be78] und diese Arbeit) verantwortlich sein. In [Gr80] wurden die Verteilungen von neutralen Atomen bestimmt; die Messungen wurden im Ultra-Hochvakuum durchgeführt, und es wurde besonderer Wert auf wohldefinierte Probenoberfläche gelegt. Die gemessenen Verteilungen sind nicht von einer Ionisationswahrscheinlichkeit beeinflusst, und auch andere der oben angedeuteten Einflüsse sind unter Umständen nur von untergeordneter Bedeutung. Die beobachteten Verteilungen waren tatsächlich Maxwellverteilungen, die die Vorstellungen des TIE-Modells unterstützten. Die Verteilungen für Sekundärionen ergaben bei den anderen Messungen keine Maxwellverteilungen (bzw. entsprechende Gaußverteilungen), was auf Prozesse während der Desorption, die zum Teil nur speziell auf Ionen wirken, zurückgeführt werden könnte.

Diese Problematik ließ es nicht sinnvoll erscheinen, eine genauere Analyse der Form der gemessenen axialen Energieverteilungen vorzunehmen, obwohl zumindest das CEP-Modell die Möglichkeit zu qualitativen Rechnungen bietet. Mehr Aufschluß konnte eventuell aus der unterschiedlichen Form der Verteilungen für verschiedene Sekundärionen und aus dem Verhalten der Verteilungen für verschiedene Primärionenenergien erwartet werden.

Die drei Modelle sagen für die Verteilungen der axialen Energie $\epsilon_{||}$ die Form $\exp(-\lambda \cdot \epsilon_{||})$ voraus, mit dem Unterschied, daß für die thermischen Modelle gilt $\lambda \propto 1/T$, mit der Temperatur T des hot core bzw. des thermal spike, während im CEP-Modell $\lambda \propto \sqrt{\mu/\hbar D}$ gilt. Im HTP-Modell und im TIE-Modell sind folglich die axialen Energieverteilungen für alle Sekundärionen gleich. Die Temperatur T ist proportional zur Breite der Verteilungen und steht außerdem in unmittelbarem Zusammenhang mit Primärionenparametern. Das HTP-Modell liefert einen linearen Zusammenhang zwischen T und dem spezifischen Energieverlust des Primärions bzw. dem linearen Energietransfer (LET) (vgl. (5.1)); im TIE-Modell ist T proportional zu $(dJ/dx)^2$ (siehe oben). Das CEP-Modell hingegen sagt unterschiedliche Breiten der axialen Energieverteilungen für verschiedene Sekundärionenmassen voraus; die Verteilungen sind umso schmaler, je größer die Masse ist. Von den Primärionenparametern sind die Verteilungen unabhängig (sieht man von Einflüssen des Wiedereinfangs ab, wie er in [Kr??] angesetzt wird).

Die experimentellen Ergebnisse der vorliegenden Arbeit (vgl. Abschnitt 4.2c) zeigen genau wie die vorausgegangenen Untersuchungen ([Fü77], [Wi77], [Be78]) Unterschiede in den Breiten der axialen Energieverteilungen für verschiedene Sekundärionen. Insbesondere die leichten Wasserstoffionen besitzen wesentlich breitere Verteilungen als die schweren Ionen. Diese Beobachtung widerspricht den thermischen Modellen und ist eher im Rahmen des CEP-Modells erklärbar. Für verschiedene Primärionenenergien verändern sich allerdings die H^+ - und Na^+ -Verteilungen. Um zu untersuchen, inwieweit die beobachteten

Veränderungen mit den Modellvorstellungen in Einklang zu bringen sind, werden in Abbildung (A5.1) die Halbwertsbreiten $\Delta\epsilon_{||}$ und die mittleren Energien $\bar{\epsilon}_{||}$ der H^+ -Verteilungen (vgl. Abbildung (A4.5)) als Funktion des LET dargestellt. Man erkennt, daß die Breite $\Delta\epsilon_{||}$ für verschiedenen LET konstant bleibt. Diese Beobachtung steht im Widerspruch zu den Vorhersagen der thermischen Modelle. Das HTTP-Modell ließe z.B. eine Zunahme der Breite (vgl. (5.1)) in der Größenordnung von etwa 1 eV pro 100 eV/Å erwarten. Man könnte allerdings auch hier argumentieren, daß ein solcher Effekt z.B. durch den Wiedereinfang überdeckt ist und deshalb nicht beobachtet wird, nachdem auch die Verteilungen nicht den erwarteten Gaußverteilungen entsprechen. Die konstante Breite, die nicht von Primärionenparametern beeinflusst wird, ergibt sich zwangsläufig aus dem CEP-Modell. Was dieses Modell, zumindest in der Form, in der es bisher von Krueger diskutiert wurde, nicht erklären kann, sind die Verschiebungen der H^+ - und Na^+ -Verteilungen, wie sie sich z.B. bei der mittleren Energie $\bar{\epsilon}_{||}$ zeigen. Es wäre allerdings denkbar, daß ein Wiedereinfangmechanismus entsprechend [Kr??], der unter anderem von der Vorbeiflugzeit des Primärions abhängt, eine solche Verschiebung bewirken könnte.

In diesem Zusammenhang soll jedoch angemerkt werden, daß der Ansatz für den Wiedereinfang in [Kr??] nur dann sinnvoll ist, wenn die Gesamtdauer der Störung etwa einen Faktor 10^2 bis 10^3 länger ist als die Vorbeiflugzeit des Primärions, oder anders ausgedrückt, wenn die Reichweite des Störpotentials entlang der Primärionenflugbahn um den gleichen Faktor länger ist als die Reichweite des Oberflächenpotentials. Das folgt aus dem Verhältnis der Geschwindigkeiten von Primärionen und Sekundärionen. Krueger sagt nichts darüber aus, worauf eine so lange Zeitdauer oder Reichweite des angenommenen hochfrequenten Störpotentials beruhen könnte. Identifiziert man die Störung aber mit den electronic wakes, so sind die obigen Bedingungen nicht erfüllt (typische Reichweite eines electronic wake ist kleiner als 100 Å [Va76]).

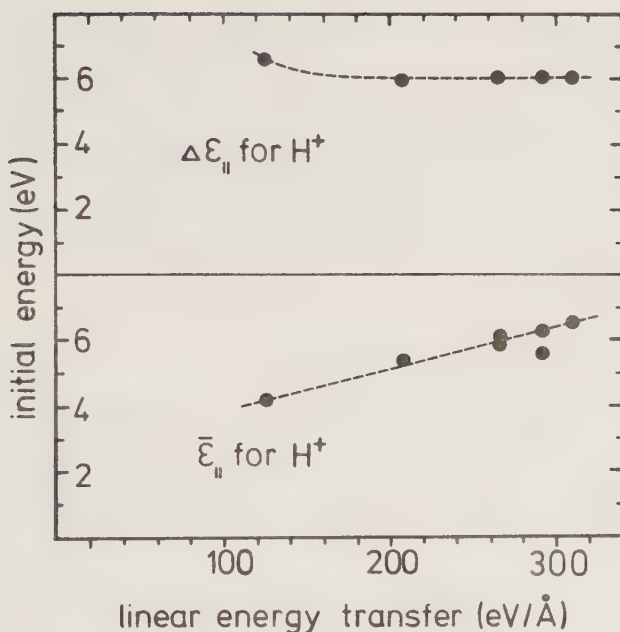


Abb. (A5.1): Halbwertsbreite $\Delta \epsilon_{||}$ und mittlere Energie $\bar{\epsilon}_{||}$ der axialen Energieverteilungen von H^+ -Sekundärionen, desorbiert von einer blanken Ni-Folie durch Beschuss mit ^{32}S -Primärionen.

Die gemessenen axialen Energieverteilungen lassen keine klaren Aussagen zugunsten des einen oder anderen HIID-Modells zu. Insgesamt lassen sich die experimentellen Beobachtungen etwas zwangloser mit den Vorstellungen des CEP-Modells erklären als mit den Vorstellungen der thermischen Modelle. Allerdings sind diese Erklärungen nur qualitativ und erlauben gegenwärtig keine quantitativen Aussagen.

5.3 Vergleich der gemessenen Anregungsfunktionen mit den Modellvorstellungen

Nur das TIE-Modell gestattet Rechnungen zur Sekundärionenausbeute (vgl. (5.2) und (5.3)), die unmittelbar mit den gemessenen Daten verglichen werden können; darauf wird noch in Abschnitt 5.3b eingegangen. In Abschnitt 5.3a wird deshalb zunächst versucht, für die gemessenen Anregungsfunktionen gemeinsame Merkmale herauszuarbeiten und Parametrisierungen zu finden, die einen Vergleich mit den allgemeinen Aussagen der anderen Modelle, insbesondere des CEP-Modells, ermöglichen könnten.

a) Verschiedene Parametrisierungen

Bereits in Abschnitt 4.3c wurde darauf hingewiesen, daß der Verlauf der gemessenen Anregungsfunktionen (vgl. Abbildungen (A4.12), (A4.13) und (A4.14)) dem Energieverlauf des differentiellen Energieverlusts, bzw. des LET sehr ähnlich ist. In Abbildung (A5.2) ist der LET in Valin für verschiedene Primärionen als Funktion der Primärionenenergie aufgetragen. Der LET wurde aus den Tabellen von Northcliffe und Schilling [No70] mit Hilfe der Bragg-Kleeman-Regel [Br05] berechnet. Ein Vergleich mit den entsprechenden Anregungsfunktionen zeigt sofort, daß zwar der Verlauf der LET-Kurven diesen sehr ähnlich ist, daß aber die jeweiligen Maxima nicht zusammenfallen; die Sekundärionenausbeuten erreichen ihren Maximalwert bei niedrigeren Energien als der LET.

Noch deutlicher wird dieser Sachverhalt in Abbildung (A5.3), wo die Ausbeuten positiver Sekundärionen für den Beschuß einer Valin-Probe über dem LET aufgetragen wurden. Man erkennt, daß die Sekundärionenausbeuten keine eindeutigen Funktionen des LET sind. Es treten Doppeldeutigkeiten auf, die sich darin begründen, daß es (aufgrund der zueinander verschobenen Maxima von Anregungsfunktionen und LET-Kurven) Primärionenenergien gibt, wo der LET gleich ist, die Sekundärionenausbeuten aber verschieden sind. Die oberen Äste der Ausbeute-

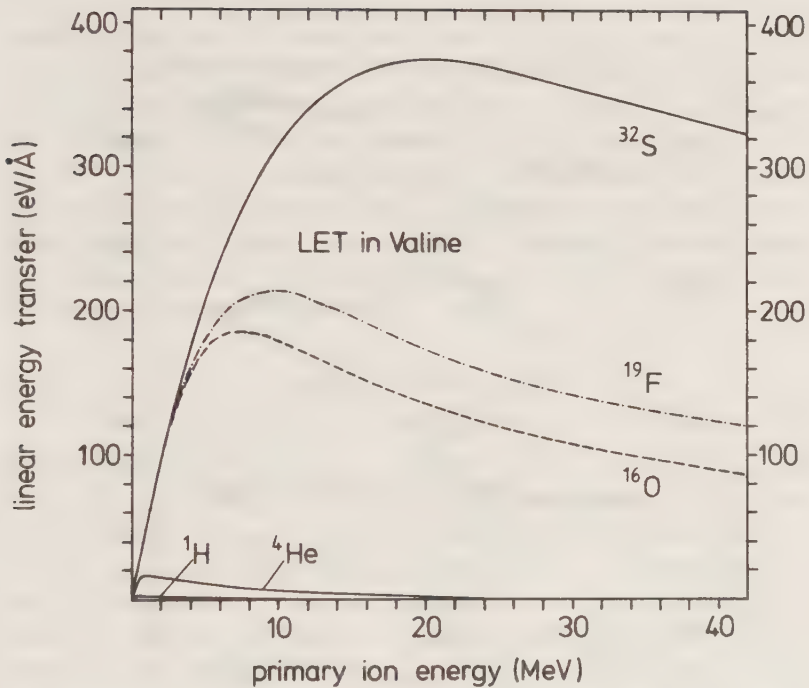


Abb. (A5.2): Linearer Energietransfer verschiedener Primärionen in Valin.

kurven in Abbildung (A5.3) entsprechen dem niederenergetischen ansteigenden Teil der LET-Kurven aus Abbildung (A5.2), die unteren Äste dem höherenergetischen abfallenden Teil. Interessant ist, daß jeweils die unteren Äste in guter Näherung proportional zu LET^2 sind, wie es anhand der durchgezogenen Linien demonstriert wird (mögliche Ursachen für die Abweichungen bei den H^+ -Ausbeuten für den Beschuß mit ^{32}S wurden bereits in Abschnitt 4.5 diskutiert). Dieser Zusammenhang deckt sich mit Beobachtungen bei der Desorption von Eis ([Br78] und [Br80]).

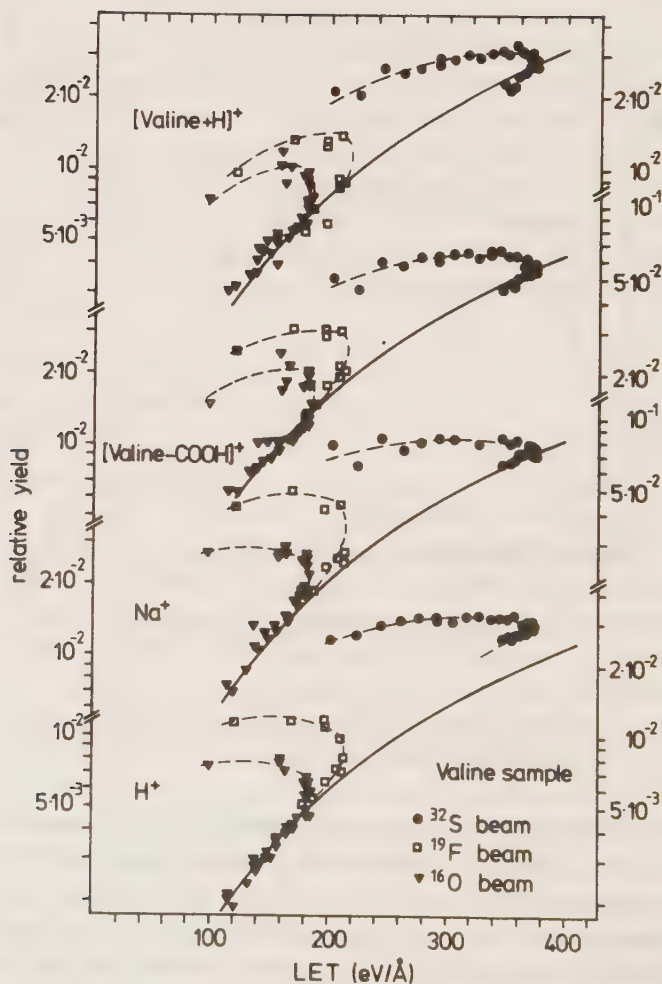


Abb. (A5.3): Relative Ausbeute positiver Sekundärionen als Funktion des LET für den Beschuss einer Valin-Probe mit verschiedenen Primärionen. Die durchgezogenen Linien deuten die Proportionalität zu LET^2 an, die gestrichelten Linien sind Sicht-hilfen.

Daß kein eindeutiger Zusammenhang zwischen der Sekundärionen-
ausbeute und dem LET existiert, läßt sich z. B. dadurch erklä-
ren, daß nur ein gewisser von der Geschwindigkeit des Primär-
ions abhängiger Bruchteil des LET für den Desorptionsprozeß
zur Verfügung steht. Eine genauere Analyse ergibt, daß nicht
nur die Primärionengeschwindigkeit v sondern auch die Kernla-
dungszahl Z des Primärions eine bestimmende Größe ist. Fol-
gende Parametrisierung liefert eine universelle Beschreibung
der gemessenen Anregungsfunktionen positiver Sekundärionen
für verschiedene Primärionen:

$$(5.5) \quad Y \propto f(\xi) \cdot \text{LET}, \quad \text{mit } \xi = \frac{v}{v_0 Z}$$

(Die Bohr-Geschwindigkeit $v_0 = e^2/\hbar = 2.19 \times 10^8$ cm/s wurde
eingeführt, um einen dimensionslosen Parameter ξ zu erhalten.)
Die Funktion $f(\xi) \propto Y/\text{LET}$, die sich aus einer Parametrisie-
rung der Daten entsprechend (5.5) ergibt, ist in Abbildung
(A5.4) dargestellt. Aus dem parallelen Verlauf der Kurven in
dieser Abbildung erkennt man (beachte den logarithmischen
Maßstab), daß die Proportionalitätskonstante in (5.5) nur
vom Sekundärion und nicht mehr von Eigenschaften des Primär-
ions abhängt. Man kann also folgende universelle Beziehung
aus den Daten ableiten:

$$(5.6) \quad Y = C_{si} \cdot f(\xi) \cdot \text{LET}$$

mit der Konstanten C_{si} . Wie gut dieser Zusammenhang erfüllt
ist, läßt sich dadurch demonstrieren, daß man durch geeignete
Relativfaktoren $C_{si}/C_{[Valin+H]^+}$ die Kurven in Abbildung (A5.4)
für verschiedene Sekundärionen mit der Kurve für $[Valin+H]^+$
zur Deckung bringen kann, wie es in Abbildung (A5.5) gesche-
hen ist. Die entsprechenden Relativfaktoren sind in Tabelle
(T5.1) aufgelistet.

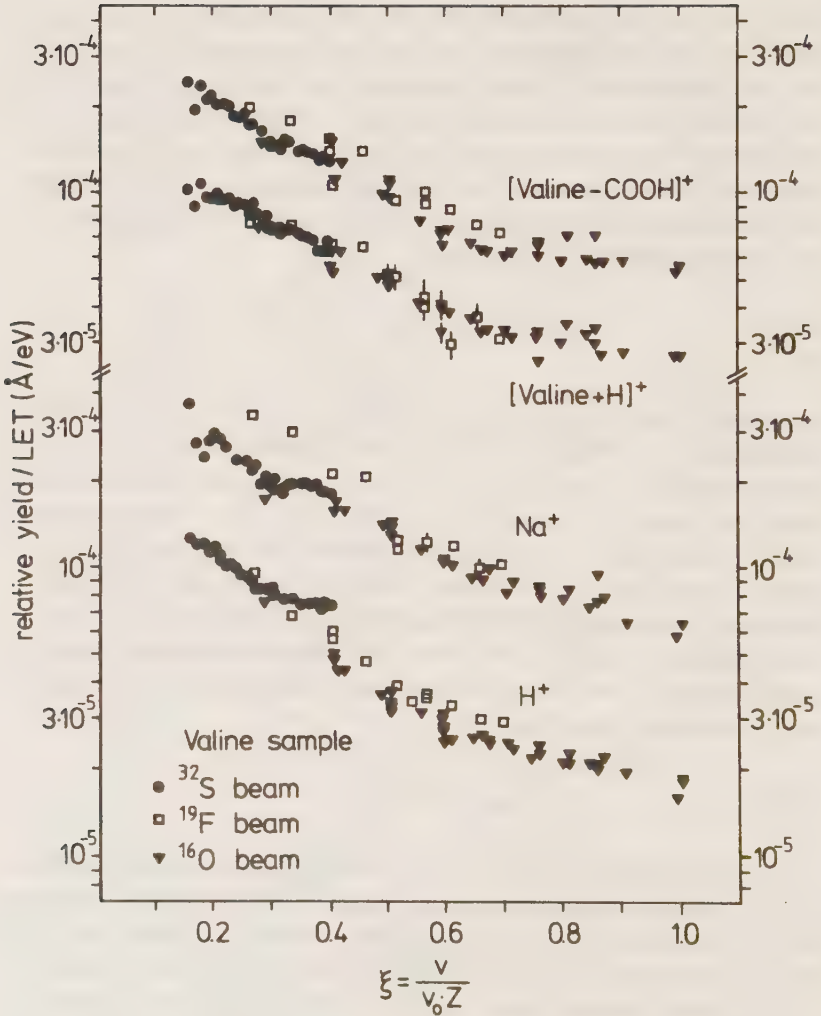


Abb. (A5.4): Quotient aus relativer Ausbeute positiver Sekundärionen und dem LET als Funktion des Parameters ξ (siehe Text), für den Beschuss einer Valin-Probe mit verschiedenen Primärionen.

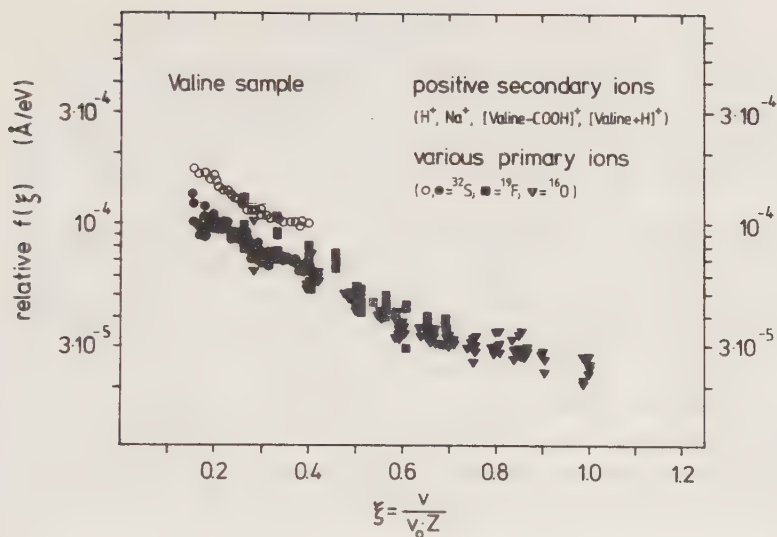


Abb. (A5.5): Die universelle Funktion $f(\xi)$ entsprechend Gleichung (5.6) für Valin.

$$C_{H^+} / C_{[Valin+H]^+} = 0.73$$

$$C_{Na^+} / C_{[Valin+H]^+} = 2.75$$

$$C_{[Valin-COOH]^+} / C_{[Valin+H]^+} = 2.00$$

Tab. (T5.1): Relativfaktoren zur universellen Beschreibung der Ausbeute positiver Sekundärionen einer Valin-Probe (siehe Text).

Die Datenpunkte, die für die H^+ -Ausbeuten für den Beschuß einer Valin-Probe mit α -Teilchen und Protonen erhalten wurden, fügen sich auch in das Gesamtbild ein. In Abbildung (A5.6) erkennt man, daß sie den $f(\xi)$ -Verlauf aus den Abbildungen (A5.4) bzw. (A5.5) zu höheren ξ -Werten fortsetzen.

Der universelle Zusammenhang (5.6) ist keineswegs nur zur Parametrisierung der Ausbeuten positiver Sekundärionen für den Beschuß von Valin gültig. Die gemessenen Ausbeuten positiver Sekundärionen für den Beschuß von Glutaminsäure mit ^{16}O -Primärionen lassen sich dadurch genauso beschreiben. Dies ist in Abbildung (A5.7) gezeigt. Zum Vergleich ist in diese Darstellung der Verlauf der Funktion $f(\xi)$ für Valin schraffiert eingezeichnet. Man erkennt, daß für beide Proben die Funktion $f(\xi)$ den gleichen Verlauf hat.

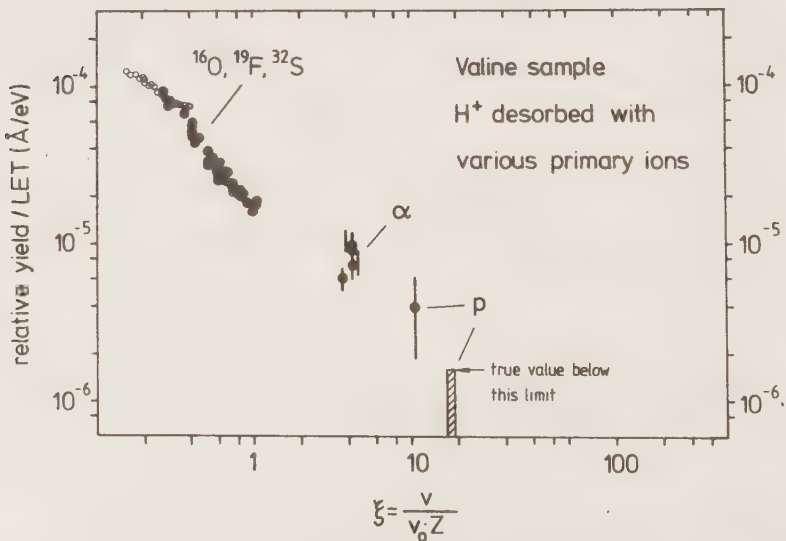


Abb. (A5.6): Quotient aus relativer Ausbeute von H^+ -Sekundärionen und dem LET als Funktion des Parameters ξ (siehe Text), für den Beschuß mit α -Teilchen und Protonen im Vergleich mit den Daten für andere Primärionen.

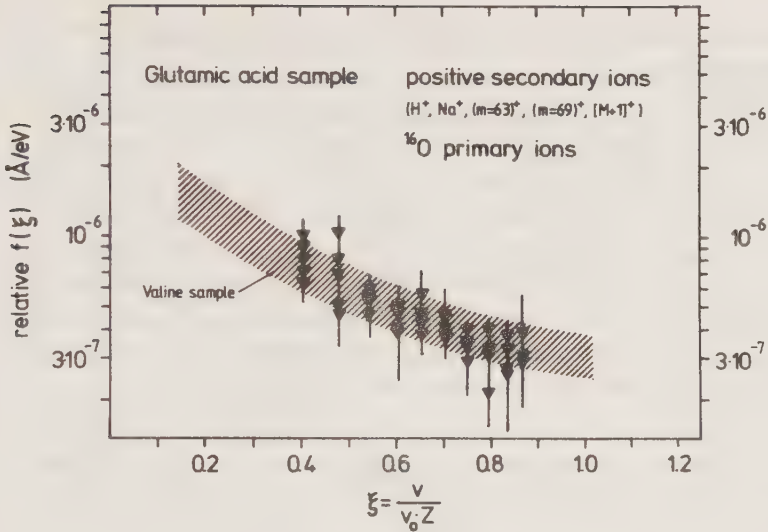


Abb. (A5.7): Die universelle Funktion $f(\xi)$ entsprechend Gleichung (5.6) für Glutaminsäure. Zum Vergleich ist $f(\xi)$ für Valin schraffiert eingezeichnet.

$C_{H^+} / C_{[M+1]^+}$	=	8.70
$C_{Na^+} / C_{[M+1]^+}$	=	5.85
$C_{m=63} / C_{[M+1]^+}$	=	3.47
$C_{m=69} / C_{[M+1]^+}$	=	2.62
$C_{[M+1]^+} / C_{[Valin+H]^+}$	=	8.25×10^{-3}

Tab. (T5.2): Relativfaktoren zur universellen Beschreibung der Ausbeute positiver Sekundärionen einer Glutaminsäure-Probe (vgl. auch Tabelle (T5.1)).

Die entsprechenden Relativfaktoren sind in der Tabelle (T5.2) zusammengestellt.

Es wurde noch eine weitere Parametrisierung der Anregungsfunktionen versucht, die mit den Vorstellungen des CEP-Modells in Beziehung gebracht werden kann. Dort wird, wie bereits in Abschnitt 5.1b beschrieben, die Desorption als Folge einer elektronischen Störung angenommen. Ein solches Störpotential ist proportional zur effektiven Ladung Z_{eff} des Primärions, das die Probe durchdringt. Die Übergangswahrscheinlichkeit für die Desorption eines Sekundärions, und damit die Sekundärionenausbeute sollte dann proportional zu Z_{eff}^2 sein.

In Abbildung (A5.8) sind die Ausbeuten Y positiver Sekundärionen für Valin dividiert durch Z_{eff}^2 als Funktion der Primärionengeschwindigkeit v aufgetragen. Zur Berechnung der effektiven Ladung Z_{eff} wurde ein empirischer Zusammenhang aus [Sr75] verwendet. Es deutet sich in dieser Darstellung folgende universelle Beziehung an:

$$(5.7) \quad Y = C'_{\text{si}} \cdot Z_{\text{eff}}^2 \cdot \exp(-a \cdot v),$$

wo C'_{si} eine Konstante ist, die nur vom jeweiligen Sekundärion abhängt, und a eine allgemeine Konstante.

b) Diskussion im Rahmen der Modelle

Das HTTP-Modell liefert keine Aussage über die Sekundärionenausbeute [Ma76]. Gewisse Ansatzpunkte dafür, wie die Ausbeute durch die Energie bzw. den LET des Primärions bestimmt wird, kann bestenfalls das Spur-Modell von Mozumder [Mo69] liefern. Dieses Modell beinhaltet, daß nur ein gewisser, von der Primärionengeschwindigkeit abhängiger, Bruchteil des LET zur Ausbildung des hot core beiträgt, und daß ein Teil der Energie über schnelle δ -Elektronen wegtransportiert wird und den outer sheat aufbaut (siehe oben). Diese Vorstellung erinnert an die Parametrisierung (5.6) der Sekundärionenausbeute, deren Idee ist, daß nur ein Teil $f(\xi)$ des LET dem Desorptionsmechanismus

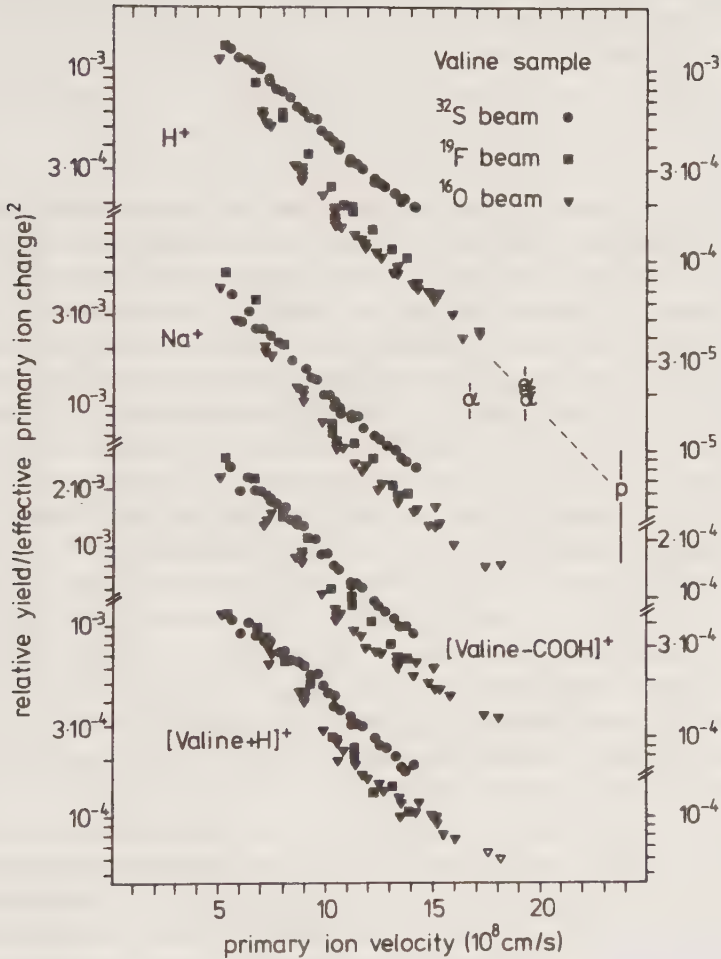


Abb. (A5.8): Quotient aus relativer Ausbeute positiver Sekundärionen und dem Quadrat der effektiven Primärionenladung als Funktion der Primärionengeschwindigkeit, für den Beschuss von Valin mit verschiedenen Primärionen.

zur Verfügung steht, und daß dieser Teil unter anderem von der Primärionengeschwindigkeit abhängt. Mozumder schätzt den Bruchteil v des LET, der über schnelle Elektronen dem hot core verloren geht ab:

$$(5.8) \quad v = \frac{\ln 16}{\ln(2m_e \cdot v^2/100 \text{ eV})}$$

wo m_e die Ruhemasse des Elektrons ist und v die Primärionengeschwindigkeit. Im Bild des HTTP-Modell würde man erwarten, daß der Teil des LET, der zum hot core beiträgt, nämlich $1-v$, die Desorption bestimmt und eine ähnliche Geschwindigkeitsabhängigkeit wie $f(\xi)$ aufweist. Gerade das Gegenteil ist aber der Fall: die Funktion $v(v)$ zeigt einen sehr ähnlichen Verlauf zu $f(\xi)$, zumindest für eine Primärionensorte (d.h. wenn man die Z-Abhängigkeit von $f(\xi)$ außer Acht läßt). Dieser Sachverhalt könnte zu der Vermutung Anlaß geben, die Desorption würde gerade nicht aus dem hot core erfolgen, sondern aus der Umgebung der Teilchenspur. Diese Spekulation hat dadurch in jüngster Zeit etwas Auftrieb erhalten, daß die Vorstellung diskutiert wird, ein Teil der Fragmentionen, die in HIID-Massenspektren beobachtet werden, würden durch Pyrolyse entstehen; diese Pyrolyse würde dabei in unmittelbarer Umgebung der Primärionenspur erfolgen, während die "sanfte" Desorption z.B. von quasimolekularen Ionen in einem gewissen Abstand davon erfolgt [Mü80].

Auch das CEP-Modell enthielt in seiner ursprünglichen Formulierung [Kr79] keine Aussagen über die Sekundärionenausbeute, insbesondere nicht über deren Abhängigkeit von Primärioneigenschaften. Anhand vorläufiger Ergebnisse der vorliegenden Arbeit über den universellen Zusammenhang (5.6) versuchte Krueger Aussagen über die Sekundärionenausbeute in sein Modell zu integrieren [Kr??]. Dabei ging er von der einfachen Annahme aus, daß die Sekundärionenausbeute proportional zur Fläche ist, auf der die Störung stark genug ist, die Desorption auszulösen. Mit groben Abschätzungen wird ein Zusammenhang zwischen dem Parameter ξ und dem Radius dieser Fläche

hergestellt, womit nach Meinung von Krüger der Verlauf der Funktion $f(\xi)$ brauchbar wiedergegeben wird. Leider werden entsprechende Kurven, die mit den Daten verglichen werden könnten, nicht gezeigt. Der Autor dieser Arbeit war auch nicht in der Lage, anhand der wenigen Angaben in [Kr??] die Rechnungen nachzuvollziehen.

Einen besseren Ansatzpunkt für eine Diskussion der Daten im Rahmen des CEP-Modells dürfte die Parametrisierung (5.7) bilden. Der Faktor z_{eff}^2 ergibt sich im Sinne der Kruegerschen Vorstellungen unmittelbar aus dem Übergangsmatrixelement für eine Desorption durch eine elektronische Störung. Der exponentielle Faktor beschreibt in diesem Bild die Zeit, in der die Störung wirksam ist. Eine sinnvolle Erklärung der exponentiellen Abhängigkeit wäre z.B. durch einen entsprechenden Wiedereinfangprozeß möglich, der ähnlich wie in [Kr??] umso stärker wirksam ist, je schneller sich das Primärion bewegt. Ein solcher Wiedereinfangmechanismus ergibt aber wieder das Problem, daß genau wie bei der Beschreibung der Energieverteilungen (vgl. Abschnitt 5.2) die dann notwendige lange Zeitdauer der Störung erklärt werden muß.

Das TIE-Modell liefert als einziges die Möglichkeit, unmittelbar die Anregungsfunktionen theoretisch auszurechnen. Die Beziehungen (5.2) und (5.3) gelten entsprechend ihrer Herleitung [Se80] für die totale Ausbeute, also einschließlich positiver und negativer Ionen und ungeladener Teilchen. Will man die Rechnungen unmittelbar auf die Ausbeute positiver Sekundärionen übertragen, so muß man annehmen, daß die Ionisationswahrscheinlichkeit und Prozesse, wie der Wiedereinfang der Sekundärionen von Eigenschaften der Primärionen unabhängig sind. Diese Annahmen sind unter Umständen nicht gerechtfertigt.

Nachdem (5.2) und (5.3) einen sehr ähnlichen Verlauf der Anregungsfunktionen liefern [Se80], wurde zum Vergleich mit den gemessenen Anregungsfunktionen die einfachere Form (5.2) gewählt. Zur Berechnung von dJ/dx wurde eine Formel verwendet, die von Fleischer und Mitarbeitern angegeben wird [Fl67]:

$$(5.9) \quad \frac{dJ}{dx} \propto \frac{Z_{eff}^2}{I_0 \cdot \beta} \left\{ \ln \left[\frac{2m_e v^2}{(1 - \beta^2) I_0} \right] - \beta^2 + 3.04 \right\}$$

mit der Primärionengeschwindigkeit v , dem Parameter $\beta = v/c$, der Elektronenmasse m_e und dem Ionisationspotential I_0 . Zur Berechnung von Z_{eff} diene eine empirische Beziehung aus [He63]:

$$(5.10) \quad Z_{eff} = Z \cdot \left[1 - \exp(-125 \cdot \beta / Z^{2/3}) \right]$$

mit der Kernladungszahl Z des Primärions.

Abbildung (A5.9) zeigt einen Vergleich der gemessenen Anregungsfunktionen positiver Sekundärionen für den Beschuß von Valin mit theoretischen Rechnungen entsprechend (5.2) unter Verwendung der Beziehungen (5.9) und (5.10) (durchgezogene Linien). Dabei wurden die Proportionalitätskonstanten der Gleichungen (5.2) bzw. (5.9) und das Ionisationspotential I_0 als Anpassungsgrößen verwendet, um die ^{32}S -Kurve wiederzugeben. Die ^{19}F - und ^{16}O -Kurven ergaben sich dann daraus automatisch. Man erkennt sofort, daß die theoretischen Anregungsfunktionen nach dem TIE-Modell nicht die richtigen relativen Größenverhältnisse der gemessenen Anregungsfunktionen für verschiedene Primärionen liefern. Der Verlauf der Anregungsfunktionen wird allerdings überraschend gut wiedergegeben, was man an den gestrichelten Linien erkennt; diese wurden dadurch erhalten, daß die jeweiligen Kurven mit den angegebenen Faktoren multipliziert wurden, um die Diskrepanz in den relativen Größenverhältnissen auszugleichen. Allerdings ist das Ionisationspotential, das diesen Kurvenverlauf liefert, mit $I_0 = 500$ eV unnormal hoch. Zu erwarten wären Werte um einige eV bis maximal einige zehn eV, nachdem I_0 das Ionisationspotential der äußeren Elektronenschalen der Targetmoleküle darstellt, und nicht wie bei Berechnungen des Energieverlusts ein mittleres Ionisationspotential (auch unter Berücksichtigung der inneren Schalen). Genauere Untersuchungen zeigten,

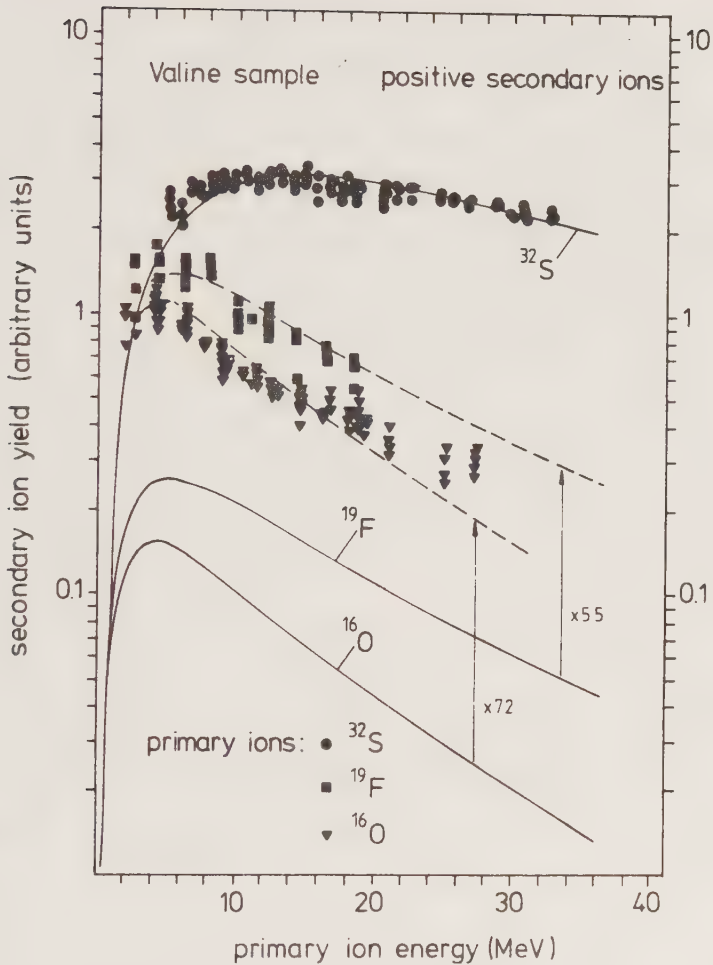


Abb. (A5.9): Ausbeute positiver Sekundärionen für den Beschuß von Valin mit verschiedenen Primärionen. Die durchgezogenen Linien sind Rechnungen nach dem TIE-Modell, angepaßt an die Daten für ^{32}S -Primärionen; die gestrichelten Linien stellen die theoretischen Kurven für ^{16}O - und ^{19}F -Primärionen dar, jeweils multipliziert mit dem angegebenen Faktor.

daß es durchaus möglich ist, bei einer fixen Energie die relativen Größenverhältnisse zu reproduzieren, was allerdings dazu führt, daß der Kurvenverlauf nicht mehr die experimentellen Daten fittet.

Alle drei Desorptionsmodelle gehen von der Annahme aus, daß der primäre Prozeß für den Desorptionsmechanismus eine elektronische Anregung ist. Diese Annahme wird unter anderem auch durch die experimentellen Beobachtungen der vorliegenden Arbeit unterstützt: die Anregungsfunktionen zeigen einen Zusammenhang zwischen der Sekundärionenausbeute und dem LET (der auch über elektronische Anregungen zustande kommt) und die Ausbeuten lassen sich in der Form (5.7) parametrisieren, wo die effektive Ladung des Primärions eine Rolle spielt. Bei den thermischen Modellen führt die elektronische Anregung zur Ionisation der Targetatome, was beim HTP-Modell unmittelbar über die Elektronen, beim TIE-Modell über die ion explosion einen hot core bzw. einen thermal spike im thermischen Gleichgewicht ergibt. Die Desorption erfolgt dann aus der Gasphase. Beim CEP-Modell führt die elektronische Anregung zu kollektiven Schwingungen des Elektronenplasmas, die die Oberflächenpotentiale so stören, daß Sekundärionen freigesetzt werden. Nachdem nun keines der drei Modelle in der Lage ist, die gemessenen Anregungsfunktionen zu beschreiben, ist es anhand der vorliegenden Messungen nicht möglich, die eine oder die andere Vorstellung zum Desorptionsmechanismus zu favorisieren.

6. Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zum ersten Mal experimentelle Untersuchungen zur schwerioneninduzierten Desorption unter Verwendung eines Teilchenbeschleunigers als Primärionenquelle durchgeführt. Dabei zeigte sich, daß die gleichen Desorptionsphänomene, die beim Beschuß von festen Substanzen mit ^{252}Cf -Spaltfragmenten auftreten, auch bei Beschuß mit Primärionen geringerer Masse und wesentlich geringerer Energie beobachtet werden können. Die Massenspektren der desorbierten Sekundärionen wiesen in beiden Fällen keine wesentlichen Unterschiede auf. Auch die Desorption von schweren Molekülen mit Massen über 1000 amu ist mit leichten und niederenergetischen Primärionen möglich. Für α -Teilchen und Protonen konnten allerdings keine schwereren Sekundärionen als Wasserstoffionen nachgewiesen werden, und auch diese nur mit sehr geringer Intensität. Diese Primärionen scheinen deshalb für die HIID ungeeignet zu sein.

Die Verwendung eines Teilchenbeschleunigers ermöglichte es, die Abhängigkeit der schwerioneninduzierten Desorption von der Primärionensorte, der Primärionenenergie und dem Energieverlust der Primärionen in der Probe zu untersuchen. Bei diesen Untersuchungen wurden die axialen Energieverteilungen und die Ausbeuten verschiedener Sekundärionen gemessen.

Zur Bestimmung der Anregungsfunktionen wurde ein Meßverfahren entwickelt und getestet, das es gestattet, die Sekundärionenausbeute über einen weiten Bereich der Primärionenenergien gleichzeitig zu messen. Dadurch wird die Meßzeit gegenüber dem Verfahren, bei dem die Anregungsfunktionen schrittweise ausgemessen werden, beträchtlich verkürzt. Die Methode gestattet insbesondere auch die Bestimmung von Anregungsfunktionen mit Teilchenbeschleunigern, bei denen eine Energievariation überhaupt nicht, oder nur mit erheblichem Zeitaufwand möglich ist.

Die gemessenen axialen Energieverteilungen ergaben Sekundärionenenergien von einigen eV. H^+ -Sekundärionen besaßen eine höhere mittlere Energie als andere Sekundärionen. Die Verteilungen zeigten nur geringe Veränderungen bei einer Änderung der Primärionenenergie. Dies scheint insbesondere für molekulare Ionen zu gelten. Für H^+ und Na^+ ergaben sich Verschiebungen der Verteilungen zu höheren Energien für wachsende Primärionenenergien, bzw. wachsenden Energieverlust der Primärionen. Dabei änderte sich die Breite der Verteilungen nicht.

Die existierenden Modelle zur schwerioneninduzierten Desorption können dieses Verhalten der gemessenen axialen Energieverteilungen nicht erklären. Andererseits dürften die Energieverteilungen auch nicht unbedingt ein geeignetes Objekt für den Test der einfachen Modellvorstellungen sein, da sie sicher durch verschiedene Effekte beeinflusst werden, die im Rahmen dieser Modelle nicht diskutiert werden.

Die Anregungsfunktionen von verschiedenen positiven Sekundärionen zeigten einen gleichartigen Verlauf. Insbesondere konnte das Fragmentierungsverhalten von Valin durch die Primärionensorte und die Primärionenenergie nicht beeinflusst werden. Darüberhinaus war das Intensitätsverhältnis des Fragmentions $[Valin-COOH]^+$ zum quasimolekularen Ion $[Valin+H]^+$ auch für verschiedene Valin-Proben gleich. Dieses wichtige Ergebnis läßt erwarten, daß bei schwerioneninduzierter Desorption gut reproduzierbare Massenspektren für positive Sekundärionen erhalten werden können.

Die Anregungsfunktionen negativer Sekundärionen zeigten (mit Ausnahme von H^-) einen anderen Verlauf als die Anregungsfunktionen positiver Sekundärionen. Die Intensitätsverhältnisse der Massenlinien in den Massenspektren änderten sich mit der Primärionenenergie.

Die gemessenen Anregungsfunktionen positiver Sekundärionen konnten auf verschiedene Weise so parametrisiert werden, daß sich jeweils ein universeller Zusammenhang zwischen den Parametern und der Sekundärionenausbeute ergab, der in gleicher

Weise für verschiedene Sekundärionen gilt. Im groben Verlauf nimmt die Sekundärionenausbeute quadratisch mit dem LET zu. Von daher sind ^{252}Cf -Spaltfragmente für die praktischen Anwendungen, wo es meist auf hohe Sekundärionenintensitäten ankommt, als Primärionen favorisiert. Im Detail erweist sich, daß die Sekundärionenausbeute nicht nur vom LET, sondern darüberhinaus noch von der Primärionengeschwindigkeit abhängt. Nur ein gewisser Bruchteil des LET steht offensichtlich dem Desorptionsprozeß zur Verfügung; dieser Bruchteil nimmt mit wachsender Primärionengeschwindigkeit rasch ab und ist für Primärionen mit höherer Kernladungszahl größer als für Primärionen mit niedrigerer Kernladungszahl. Die Sekundärionenausbeute ist proportional zum Quadrat der effektiven Kernladungszahl des Primärions beim Durchgang durch die Probe. Ferner ist sie proportional zu einem Term, der exponentiell mit der Primärionengeschwindigkeit abnimmt, bzw. exponentiell mit der Vorbeiflugzeit des Primärions zunimmt. Dieser Term dürfte in Beziehung zum teilweisen Wiedereinfang der Sekundärionen zu setzen sein.

Durch die experimentellen Beobachtungen zur Sekundärionenausbeute wird die Grundannahme der theoretischen Modelle unterstützt, daß der primäre Prozeß bei dem Mechanismus, der zur Desorption führt, eine elektronische Anregung ist. Keines der Modelle kann allerdings eine befriedigende Beschreibung der Anregungsfunktionen liefern.

Die experimentellen Untersuchungen bestätigen, daß es sich bei der schwerioneninduzierten Desorption um einen neuen Desorptionsprozeß handelt, der sich von herkömmlichem Sputtering unterscheidet.

Literaturverzeichnis

- [Ar79] M. v. Ardenne, Tabellen zu Angewandter Physik, Bd. III, Berlin 1979
- [Be30] H. Bethe, Ann. Phys. 5, 325 (1930)
- [Be76] A. Benninghoven, D. Jaspers, and W. Sichtermann, Appl. Phys. 11, 35 (1976)
- [Be78] O. Becker, Diplomarbeit, Darmstadt 1978
- [Br05] W.H. Bragg and R. Kleeman, Phil. Mag. 10, 5318 (1905)
- [Br78] W.L. Brown, L.J. Lanzerotti, J.M. Poate, and W.M. Augustyniak, Phys. Rev. Lett. 40, 1027 (1978)
- [Br80] W.L. Brown, W.M. Augustyniak, E. Brody, B. Cooper, L.J. Lanzerotti, A. Ramirez, R. Evatt, and R.E. Johnson, wird erst veröffentlicht (1980)
- [Fi77] S.A. Fields, J.L. Burch, and W.A. Oran, Rev. Sci. Instr. 48, 1076 (1977)
- [Fl67] R.L. Fleischer, P.B. Price, and R.M. Walker, Phys. Rev. 156, 353 (1967)
- [Fl75] R.L. Fleischer, P.B. Brice, and R. Walker, Nuclear Tracks in Solids, University of California Press, Berkeley 1975
- [Fü77] N. Fürstenau, W. Knippelberg, F.R. Krueger, G. Weiß, and K. Wien, Z. Naturforsch. 32a, 711 (1977)
- [Fü77a] N. Fürstenau, Diplomarbeit, Darmstadt 1977
- [Fü78] N. Fürstenau, Z. Naturforsch. 33a, 563 (1978)
- [Ge75] D.S. Gemmell, J. Remillieux, J.L. Poizat, M.J. Gaillard, R. Holland, and Z. Vager, Rev. Lett. 34, 1420 (1975)
- [Gr80] J.E. Griffith, R.A. Weller, L.E. Seiberling, and T.A. Tombrello, Rad. Eff. 51, 223 (1980)
- [HB74] Handbook of Chemistry and Physics, 55th Edition, CRC-Press, Cleveland 1974

- [He63] H.H. Heckman, B.L. Perkins, W.G. Simon, F.M. Smith, and W.M. Barkas, Phys. Rev. 177, 544 (1960)
- [Ho?2] D. Hoßbach, Diplomarbeit, Erlangen (noch nicht fertiggestellt)
- [Hu80] J.E. Hunt, R.D. Macfarlane, J.J. Katz, and R.C. Dougherty, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 77, 1745 (1980)
- [Ka71] V.I. Karatev, B.A. Mamyryn, and D.V. Shmikk, Zhurnal Tekhnicheskoi Fisiki 41, 1498 (1971)
- [Kn77] W. Knippelberg, Diplomarbeit, Darmstadt 1977
- [Kr77] F.R. Krueger, Chromatographia 10, 151 (1977)
- [Kr77a] F.R. Krueger, Z. Naturforsch. 32a, 1084 (1977)
- [Kr78] F.R. Krueger and K. Wien, Z. Naturforsch. 33a, 638 (1978)
- [Kr79] F.R. Krueger, Surf. Sci. 86, 246 (1979)
- [Kr?2] F.R. Krueger, zur Veröffentlichung eingereicht bei Int. J. Mass. Spec. Ion Phys.
- [La71] L.D. Landau, E.M. Lifschitz, Lehrbuch der Theoretischen Physik, Bd. V, Akademie-Verlag, Berlin 1971
- [Ma70] T. Mayer-Kuckuk, Physik der Atomkerne, B.G. Teubner, Stuttgart 1970
- [Ma76] R.D. Macfarlane and D.T. Torgerson, Phys. Rev. Lett. 36, 486 (1976)
- [Ma76a] R.D. Macfarlane and D.F. Torgerson, Science 191, 920 (1976)
- [Ma76b] R.D. Macfarlane and D.F. Torgerson, Int. J. Mass. Spectrom. Ion. Phys. 21, 81 (1976)
- [Ma76c] J.O. Macau, J. Jamar, and S. Gardier, IEEE Trans. Nucl. Sci. NS-23, 2049 (1976)

- [Ma77] R.D. Macfarlane, P. Dück, and R. Kadrmaz,
Proceedings of the 25th Annual Conference on Mass
Spectrometry and Allied Topics, 373 (1977)
- [Ma77a] R.D. Macfarlane, private Mitteilung 1977
- [Ma80] R.D. Macfarlane in Biochemical Applications of
Mass Spectrometry (Supplement), Waller & Dermer Ed.,
J. Wiley & Sons 1980
- [Ma80a] R.D. Macfarlane, Workshop on Fast Heavy Ion Induced
Desorption Mass Spectrometry, Paris 1980
- [Me76] The Merck Index, 9th Ed.,
Merck & Co., Inc., Rahway 1976
- [McN79] C.J. McNeal, R.D. Macfarlane, E.L. Thurston,
Anal. Chem. 51, 2036 (1979)
- [McN80] C.J. McNeal, S.A. Narang, R.D. Macfarlane,
H.M. Hsiung, and R. Brousseau,
Proc. Natl. Acad. Sci. USA 77, 735 (1980)
- [Mo69] A. Mozumder, Adv. Radiat. Chem. 1, 1 (1969)
- [Mü80] Workshop in Ion Formation from Organic Compounds,
Münster 1980
- [No70] L.C. Northcliffe and R.E. Schilling,
Nuclear Data Tables A7, 233 (1970)
- [Oe75] H. Oechsner, Appl. Phys. 8, 185 (1975)
- [Ol80] R.W. Ollerhead, J. Bøttiger, J.A. Davis,
J. L'Ecuyer, H.K. Haugen, and N. Matsunami,
wird erst veröffentlicht (1980)
- [Pa76] J.A. Panitz and J.A. Foesch,
Rev. Sci. Instr. 47, 44 (1976)
- [Ri??] I. Riedmann, Zulassungsarbeit, Erlangen
(noch nicht fertiggestellt)
- [Sch78] W. Schäfer, H. Stöcker, B. Müller, and W. Greiner,
Z. Phys. A288, 349 (1978)

- [Sch79] B. Schueler, Zulassungsarbeit, Darmstadt 1979
- [Se80] L.E. Seiberling, J.E. Griffith, and T.A. Tombrello,
Rad. Eff. im Druck (1980)
- [Si69] P. Sigmund, Phys. Rev. 184, 383 (1969)
- [Si77] A. Sigrist and R. Balzer, Rad. Eff. 34, 75 (1977)
- [Sr75] B.K. Srivastava and S. Mukherji,
Phys. Rev. A14, 718 (1976)
- [St80] K. Standing, Workshop on Fast Heavy Ion Induced
Desorption Mass Spectrometry, Paris 1980
- [Su80] B. Sundqvist, Workshop on Fast Heavy Ion Induced
Desorption Mass Spectrometry, Paris 1980
- [To74] D.F. Torgerson, R.P. Skowronski, and R.D. Macfarlane,
Biochem. Biophys. Res. Commun. 60, 616 (1974)
- [Va76] Z. Vager and D.S. Gemmell,
Phys. Rev. Lett. 37, 1352 (1976)
- [Wi77] K. Wien, R.D. Macfarlane und P. Dück,
unveröffentlicht (1977)
- [Wi79] J.L. Wiza, Nucl. Instr. Meth. 162, 587 (1979)
- [Wi80] K. Wien, O. Becker, P. Daab, and D. Niederfeld,
Nucl. Instr. Meth. 170, 477 (1980)
- [Wo77] H. Wohlfart, W. Lang, H. Dann, H.-G. Clerc,
K.-H. Schmidt, H. Schrader, and the
LOHENGRIN Collaboration,
Nucl. Instr. Meth. 140, 189 (1977)

Anhang

- I. Tabellen der gemessenen relativen Sekundärionen-
ausbeuten
- II. Massenspektroskopische Untersuchungen an
Triphenylphosphoniumsalzen
- III. Verzeichnis der HIID-Literatur

I. Tabellen der gemessenen relativen Sekundärionenausbeuten

In diesen Tabellen sind die Daten zur Sekundärionenausbeute zusammengestellt, die für den Beschuß von Valin und Glutaminsäure mit ^{32}S -, ^{19}F -, ^{16}O -Primärionen, sowie mit α -Teilchen und Protonen gemessen wurden. Aufgelistet sind die relativen Ausbeuten, die sich nach Gleichung (4.8) berechnen.

Die Abkürzungen bedeuten:

E_b	Energie des Primärionenstrahls vor Auftreffen auf das Desorptionstarget
E_{pi}	Energie, mit der die Primärionen die Probenoberfläche durchstoßen
Y	relative Sekundärionenausbeute
$\Delta Y/Y$	relativer Fehler der Sekundärionenausbeute, der sich aus den statistischen Fehlern und den Fehlern der Peakintegration zusammensetzt.

Die Meßpunkte, bei denen E_b durch ein "+"-Zeichen ersetzt wurde, sind durch Simultanmessung (vgl. Abschnitt 4.4) ermittelt worden. Die übrigen Meßpunkte stammen aus Einzelmessungen (Abschnitt 4.3).

Valin, positive Sekundärionen, ^{32}S -Primärionen

E_b (MeV)	E_{pi} (MeV)	H^+ $Y (10^{-2}) \quad \Delta Y/Y (\%)$	Na^+ $Y (10^{-2}) \quad \Delta Y/Y (\%)$	$[Valin-COOH]^+$ $Y (10^{-2}) \quad \Delta Y/Y (\%)$	$[Valin+H]^+$ $Y (10^{-2}) \quad \Delta Y/Y (\%)$
10.0	4.89	2.54	7.56	5.06	2.13
11.0	5.64	2.67	6.13	4.43	2.05
12.0	6.40	2.93	8.14	5.88	2.70
13.0	7.15	3.12	7.30	5.66	2.58
14.0	7.90	3.22	7.99	6.13	2.68
15.0	8.74	3.06	8.24	6.07	2.97
		3.18		5.94	2.79
16.0	9.57	3.06	8.18	6.37	2.93
17.0	10.41	3.24		6.52	3.11
		2.5	2.5	3.1	2.8
18.0	11.24	3.22	7.79	6.52	3.0
19.0	12.11	3.14		6.13	3.0
		2.9	2.4	6.31	3.6
		3.1		3.0	3.1
20.0	12.97	3.18	8.22	6.50	3.20
21.0	13.84	3.13	7.73	6.64	2.9
22.0	14.70	3.28	8.18	6.25	2.3
23.0	15.60	3.01	7.05	6.37	2.6
		2.9	2.5	5.64	1.6
				2.0	

Valin, positive Sekundärionen, ^{32}S -Primärionen (Fortsetzung)

E_b (MeV)	E_{pi} (MeV)	H^+ $Y (10^{-2}) \quad \Delta Y/Y (\%)$	Na^+ $Y (10^{-2}) \quad \Delta Y/Y (\%)$	$[Valin-COOH]^+$ $Y (10^{-2}) \quad \Delta Y/Y (\%)$	$[Valin+H]^+$ $Y (10^{-2}) \quad \Delta Y/Y (\%)$
24.0	16.50	3.05	7.75	6.13	2.99
25.0	17.39	3.03	7.44	5.70	3.13
		3.03	7.13	5.72	2.77
26.0	18.29	3.09	7.58	5.74	2.81
		2.95	6.99	5.51	2.85
28.0	20.27	2.95	7.05	5.57	2.89
		2.87	6.76	5.33	2.70
29.0	21.26	2.93	7.23	5.80	2.81
30.0	22.25	2.91	7.30	5.72	2.85
32.0	24.33	2.73	7.34	5.21	2.71
33.0	25.37	2.77	7.23	5.21	2.62
34.0	26.41	2.70	6.95	5.08	2.58
36.0	28.44	2.70	7.03	4.96	2.48
37.0	29.46	2.50	6.52	4.63	2.25
38.0	30.47	2.66	6.48	4.75	2.21
40.0	32.50	2.54	6.33	4.49	2.34

Valin, positive Sekundärionen, ^{19}F -Primärionen

E_b (MeV)	E_{pi} (MeV)	H^+		Na^+		$[Valin-COOH]^+$		$[Valin+H]^+$	
		$Y (10^{-2})$	$\Delta Y/Y (\%)$	$Y (10^{-2})$	$\Delta Y/Y (\%)$	$Y (10^{-2})$	$\Delta Y/Y (\%)$	$Y (10^{-2})$	$\Delta Y/Y (\%)$
6.0	2.65	1.13	3.7	4.16	4.0	2.44	3.9	0.971	6.1
8.0	4.26	1.15	3.1	4.90	3.5	3.07	7.1	1.34	4.0
10.0	6.13	1.16	3.6	4.07	2.4	2.81	6.1	1.26	11.1
		1.09	3.2	4.08	3.0	3.02	3.0	1.32	7.2
12.0	8.09	0.980	4.0	4.28	4.0	3.00	3.6	1.38	3.7
14.0	10.08	0.818	3.0	2.45	1.5	2.02	2.2	0.885	10.0
				2.68	3.0				
15.0	11.15	0.715	2.3						
16.0	12.18	0.738	2.1	2.55	8.2	2.14	1.7	0.907	14.1
		0.727	3.0	2.56	4.9	1.92	3.3	0.834	8.5
18.0	14.29	0.645	1.4	2.36	3.9	1.77	3.1	0.589	9.9
20.0	16.49	0.546	3.3	1.85	8.2	1.47	2.6	0.688	10.2
22.0	18.43	0.516	3.3	1.81	3.6	1.31	7.6	0.541	3.5

Valin, positive Sekundärionen, ^{16}O -Primärionen (Fortsetzung)

E_b (MeV)	E_{pi} (MeV)	H^+ $Y (10^{-2})$ $\Delta Y/Y (\%)$	Na^+ $Y (10^{-2})$ $\Delta Y/Y (\%)$	$[valin-COOH]^+$ $Y (10^{-2})$ $\Delta Y/Y (\%)$	$[valin+H]^+$ $Y (10^{-2})$ $\Delta Y/Y (\%)$
12.5	8.98	0.528 5.7 0.481 5.3 0.448 4.8 0.504 4.5 0.485 3.5			
+	9.42	0.460 3.2	1.84 3.5	1.35 5.3	0.690 6.2
14.0	10.49	0.453 3.0	1.63 2.8	1.19 3.1	0.635 3.2
+	11.14	0.451 3.8	1.58 3.4	1.17 5.5	0.568 6.8
15.0	11.51	0.426 3.2 0.417 3.5 0.422 5.0	1.70 3.2	1.04 3.2	0.563 4.2
16.0	12.52	0.410 3.1	1.36 3.1	1.04 3.2	0.555 2.7
+	12.98	0.384 4.1	1.47 3.8	1.04 6.3	0.517 7.6
17.5	14.10	0.340 5.0			
+	14.58	0.354 5.0	1.26 4.0	0.939 6.4	0.514 7.2
18.0	14.63	0.373 3.2 0.355 3.3	1.30 3.1 1.33 3.2	1.05 1.4 0.965 3.3	0.402 2.0 0.520 2.7 0.479 3.1

Valin, positive Sekundärionen, ^{16}O -Primärionen (Fortsetzung)

E_b (MeV)	E_{p1} (MeV)	H^+ $Y (10^{-2}) \quad \Delta Y/Y (\%)$	Na^+ $Y (10^{-2}) \quad \Delta Y/Y (\%)$	$[Valin-COOH]^+$ $Y (10^{-2}) \quad \Delta Y/Y (\%)$	$[Valin+H]^+$ $Y (10^{-2}) \quad \Delta Y/Y (\%)$
+	16.20	0.316	1.17	0.871	0.444
20.0	16.67	0.328	1.23	1.04	0.506
		0.305			
+	18.08	0.301	1.03	0.846	0.456
22.0	18.70	0.277	1.32	1.01	0.467
		0.281	1.04	0.793	0.412
+	19.28	0.304	1.09	0.803	0.371
24.0	20.90	0.242	0.857	0.770	0.359
28.0	25.08	0.192	0.697	0.645	0.324
30.0	27.14	0.205	0.740	0.646	0.309
		0.213			
		6.1			
					8.6
					3.1
					8.3
					3.1
					3.1
					10.7
					3.1
					3.1
					3.1

Valin, positive Sekundärionen, α -Teilchen als Primärionen

E_b (MeV)	E_{pi} (MeV)	H^+ $Y (10^{-5})$	$\Delta Y/Y (\%)$
6.0	5.70	6.8	15
8.0	7.75	7.1	21
		7.9	31
		8.5	11

Valin, positive Sekundärionen, Protonen als Primärionen

E_b (MeV)	E_{pi} (MeV)	H^+ $Y (10^{-5})$	$\Delta Y/Y (\%)$
3.0	2.95	0.60	60
8.0	7.97	< 0.06	> 100

Valin, negative Sekundärionen, ^{16}O -Primärionen

E_b (MeV)	E_{pi} (MeV)	H^- $Y (10^{-4}) \quad \Delta Y/Y (\%)$	$[CN]^-$ $Y (10^{-4}) \quad \Delta Y/Y (\%)$	$[Valin-COOH]^-$ $Y (10^{-4}) \quad \Delta Y/Y (\%)$	$[Valin-H]^-$ $Y (10^{-4}) \quad \Delta Y/Y (\%)$
10.0	6.46	32.7	7.97	8.73	48.7
12.5	8.98	26.1	5.13	5.02	28.7
		28.5			
15.0	11.51	20.8	3.18	3.31	17.8
17.5	14.10	21.5	2.00	1.50	7.33
20.0	16.67	16.8	1.08	0.960	2.90
				15.2	12.8

Glutaminsäure, positive Sekundärionen, ^{16}O -Primärionen

E_b (Mev)	E_{pi} (Mev)	H^+		Na^+		$(m = 63)^+$		$(m = 69)^+$		$[M+1]^+$	
		$Y (10^{-4})$	$\Delta Y/Y (\%)$	$Y (10^{-4})$	$\Delta Y/Y (\%)$	$Y (10^{-4})$	$\Delta Y/Y (\%)$	$Y (10^{-4})$	$\Delta Y/Y (\%)$	$Y (10^{-4})$	$\Delta Y/Y (\%)$
+	4.25	12.7	4.3	11.0	7.4	4.00	14.2	4.43	24.1	1.34	19.1
+	5.95	12.2	4.2	9.49	5.4	3.27	18.0	5.49	17.7	1.06	33.7
+	7.67	9.90	5.0	7.37	6.0	3.36	13.0	2.96	28.8	1.16	29.3
+	9.39	8.68	5.7	6.27	8.1	2.89	18.8	2.56	32.6	0.833	37.9
+	11.09	7.30	5.7	5.15	7.6	2.57	18.2	2.43	21.5	1.18	24.9
+	12.81	6.02	6.5	3.89	16.9	2.61	11.9	2.26	31.8	0.878	28.4
+	14.51	6.04	7.0	3.53	11.1	2.38	13.9	1.36	25.7	0.615	27.2
+	16.23	5.94	8.0	3.25	11.2	1.90	25.9	0.950	28.9	0.551	26.1
+	17.92	5.30	9.3	2.92	11.8	2.08	18.2	1.06	39.2	0.438	44.1
+	19.40	4.04	13.8	2.61	18.1	2.05	18.4	1.18	34.9	0.622	43.6

II. Massenspektroskopische Untersuchungen an Triphenylphosphoniumsalzen

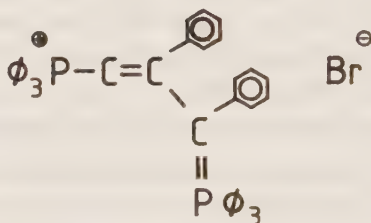
Mit Prof. Bestmann vom Institut für Organische Chemie in Erlangen wurde eine Zusammenarbeit bei der Untersuchung von Phosphoniumsalzen begonnen. Phosphoniumsalze sind von besonderem Interesse im Rahmen der Phosphorylid-Chemie (vgl. z.B. [1]), die initiiert wurde durch die von Wittig und Mitarbeitern gefundene Carbonyl-olefinierung (Wittig-Synthese) [2]. Phosphorylide und die damit möglichen Reaktionen finden unter anderem bei der Vitamin-A-Synthese eine wichtige Anwendung, einem Vitamin, dem in jüngster Zeit eine besondere Rolle unter den krebsbekämpfenden Stoffen zugesprochen wird.

Im folgenden werden die ersten Ergebnisse für massenspektroskopische Untersuchungen von Phosphoniumsalzen unter Beschuß mit ^{252}Cf -Spaltfragmenten vorgestellt. Die Untersuchungen wurden an vier Triphenylphosphoniumsalzen durchgeführt, die neu synthetisiert worden waren [3]. Aus einem Vergleich der Massenspektren für spaltfragmentinduzierte Desorption (FFID), Elektronenstoßionisation (EI), bzw. Felddesorption (FD) [4] erkennt man, daß sich die FFID erfolgversprechend zur Untersuchung von Phosphoniumsalzen einsetzen läßt.

Die FFID-Spektren wurden in einer Laborapparatur aufgenommen, die in [5] beschrieben wird. Als Flugzeitspektrometer fand das gleiche Spektrometer Verwendung, das auch für die Experimente am Beschleuniger eingesetzt wurde (vgl. Abschnitt 3.1). An Stelle des Beschleunigerstrahls wurde eine ^{252}Cf -Quelle eingesetzt. Zur Erzielung einer besseren Auflösung wurde die Driftstrecke auf 180 mm verlängert. Damit konnten bis zu einer Masse von 300 amu benachbarte Massenlinien getrennt werden (die experimentellen Punkte in Abbildung (A2.4) wurden mit dieser Apparatur ermittelt). Wegen der unzureichenden Kanalauflösung des verwendeten Vielkanalanalysators zur Aufnahme der Massenspektren konnte diese Massenauflösung nicht in allen Fällen ausgenützt werden. Dies muß bei der Beurteilung der folgenden Ergebnisse berücksichtigt werden.

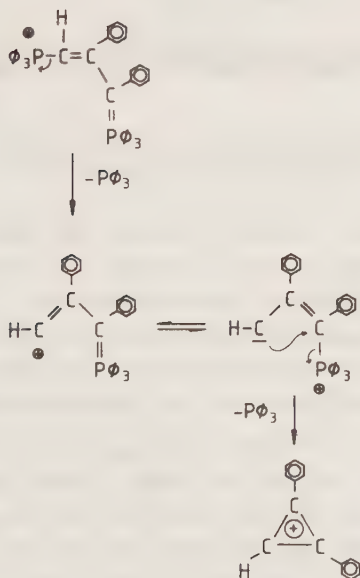
Die untersuchten Proben werden im folgenden Text mit "Probe 1", "Probe 2", "Probe 3" und "Probe 4" bezeichnet: eine exakte chemische Benennung der Proben war zum Teil nicht möglich, da die genaue Struktur der Verbindungen noch nicht gesichert war.

Probe 1 hatte vermutlich folgende Struktur:



mit der molekularen Masse $M = 794/796$ und der Masse des Kations $m = 715$. Ein brauchbares FD-Spektrum dieser Substanz konnte nicht erhalten werden. Anhand des EI-Spektrums Abbildung (AII.1) kann nicht eindeutig geklärt werden, ob tatsächlich obiges Kation vorliegt. Die Linie bei $m = 714$ entspricht dem Bisylidradikalion, das aus dem Gesamtmolekül durch Abspaltung von HBr entsteht. Das Bisylid konnte bereits in der Probe vorgelegen haben oder im EI-Spektrometer durch thermische Fragmentierung entstanden sein. Im FFID-Spektrum Abbildung (AII.2) treten Linien bei $m = 711 \pm 2$ und 744 ± 2 auf, die dem Kation zugeordnet werden können. Die Massenauflösung war vorläufig noch zu schlecht, um obige Fragestellung klären zu können. Allerdings dürfte dies bei verbesserter Auflösung möglich sein, da bei der FFID entsprechend den bisherigen Erfahrungen eine thermische Zersetzung erheblich unwahrscheinlicher als bei der EI ist.

Das molekulare Ion war nicht nachweisbar, was für den salz-artigen Charakter der Verbindung spricht. Bemerkenswert ist bei der FFID der schwache Peak mit der Massenzahl $m \approx 1950$. Dieser könnte der dimeren Verbindung mit der Masse $2M$ zugeordnet werden und damit als Hinweis gedeutet werden, daß bei diesem Phosphoniumsalz über Br^- -Anionen stabile Clusterbildungen möglich sind. Bei den Fragmentationen ist die sehr intensive Linie bei $m = 191$ auffallend, die als Diphenylcyclopropenylium-Kation gedeutet werden kann. Der relativ komplizierte Bildungsprozeß (vgl. untenstehendes Schema) kann offensichtlich bei FFID-



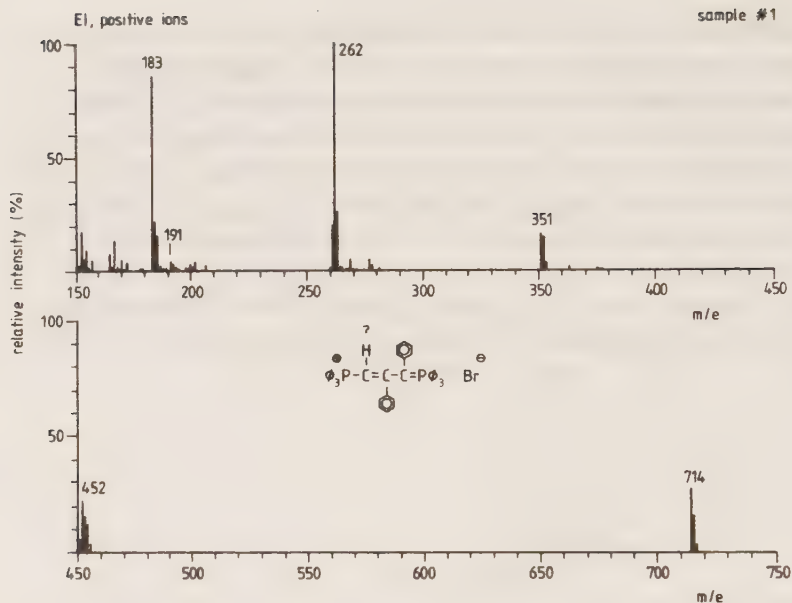


Abb. (AII.1): EI-Spektrum positiver Ionen von Probe 1 der untersuchten Triphenylphosphoniumsalze.

Bedingungen erheblich leichter ablaufen als unter EI-Bedingungen (vgl. Abbildung (AII.1)). Darüber hinaus sind bei der FFID und EI neben typischen Verunreinigungen (z.B. Phosphin-oxid, $m = 278$) und Fragmenten (Phosphin, $m = 262$) die gleichen spezifischen Fragmentierungen zu beobachten: Abspalten einer Phosphingruppe und Aufbruch der C-C-Einfachbindung.

Im Zusammenhang mit der Flugzeitanalyse bietet die FFID den Vorteil gegenüber EI und FD, daß ohne zusätzlichen Aufwand durch einfaches Umschalten die Spektren für negative Ionen erhalten werden können. Bei Probe 1 (Abbildung (AII.3)) sieht man intensive Br^- -Linien. Daneben werden auch Fragmentlinien beobachtet, die noch nicht identifiziert werden konnten. Die Linien für Cl , CH_2Cl , sowie für $m = 25$, $m = 60$ und $m = 73$ traten bei allen vier untersuchten Proben in ähnlicher Weise auf und sind vermutlich auf die Targetherstellung (Verwendung von CH_2Cl_2 als Lösungsmittel) zurückzuführen.

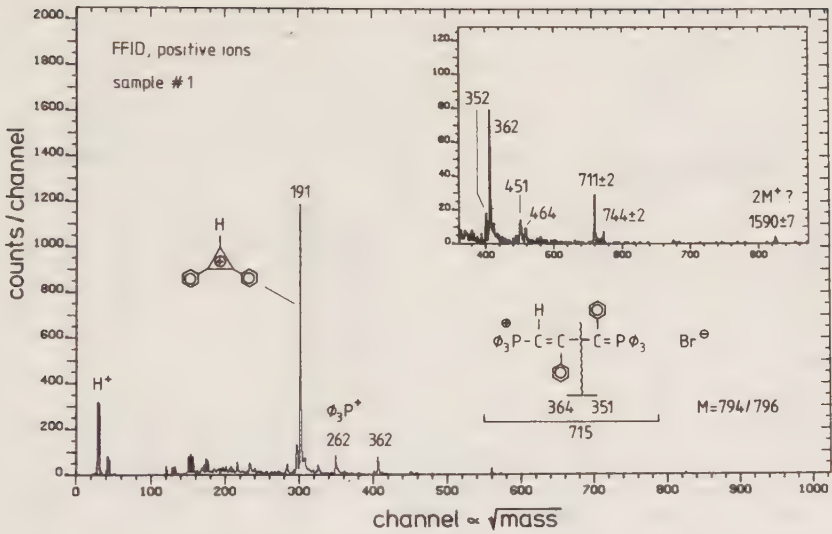


Abb. (AII.2): FFID-Spektrum positiver Ionen von Probe 1 der untersuchten Triphenylphosphoniumsalze.

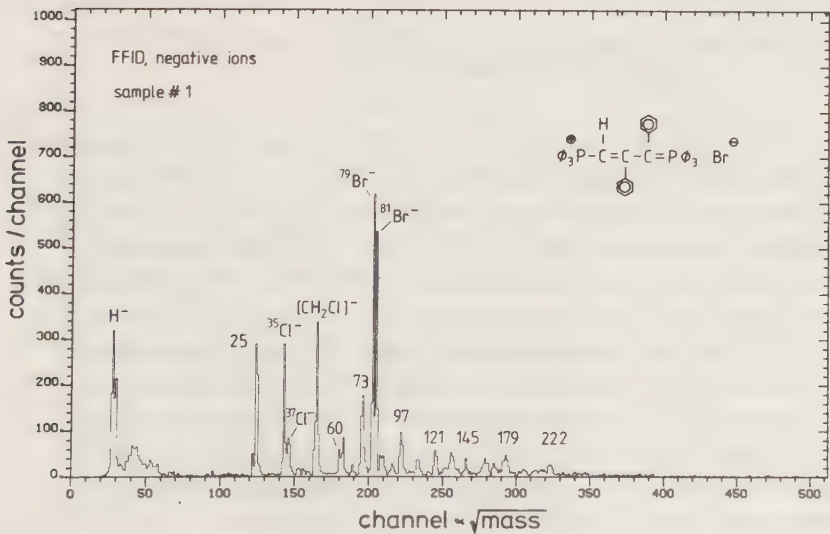


Abb. (AII.3): FFID-Spektrum negativer Ionen von Probe 1 der untersuchten Triphenylphosphoniumsalze.

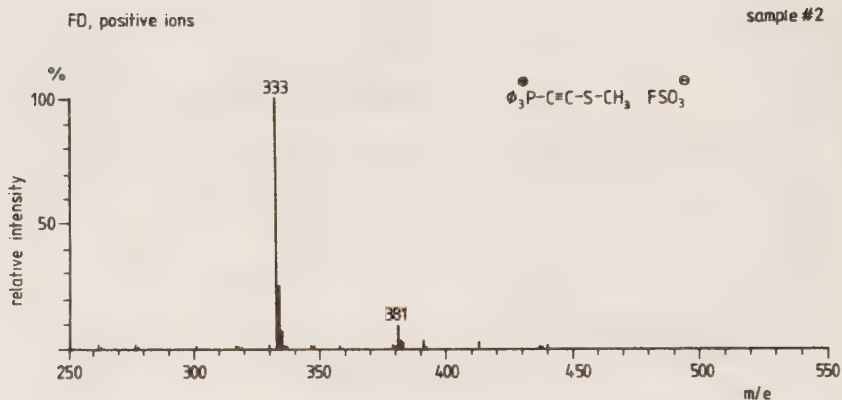


Abb. (AII.4): FD-Spektrum von Probe 2 der untersuchten Triphenylphosphoniumsalze.

Für Probe 2 wurde die Struktur $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}^+-\text{C}\equiv\text{C}-\text{S}-\text{CH}_3$ FSO_3^- vermutet. Das FD-Spektrum (Abbildung (AII.4)) zeigt im interessierenden Massenbereich eine starke Kationenlinie ($m = 333$) und ein weiteres Fragmentation bei $m = 381$. Bei der FFID (Abbildung (AII.5)) ist der Kationenpeak ebenfalls dominant. Daneben treten eine Reihe weiterer Fragmentpeaks auf, wie z.B. $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}^+-\text{C}\equiv\text{CH}$ ($m = 287$) und die unspezifischen Ionen mit den Massenzahlen $m = 185$ und $m = 183$. Andeutungsweise ist ein Peak bei $m = 432$ zu erkennen, der dem molekularen Ion zuzuordnen wäre. Im FFID-Spektrum für negative Ionen (Abbildung (AII.6)) ist neben unspezifischen leichten Ionen (Lösungsmittel) ein ausgeprägter Peak für das FSO_3^- -Anion zu erkennen.

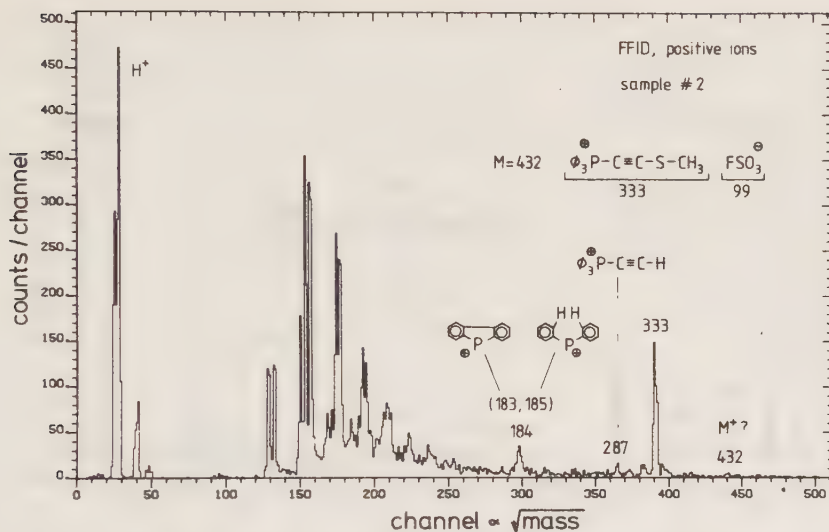


Abb. (AII.5): FFID-Spektrum positiver Ionen von Probe 2 der untersuchten Triphenylphosphoniumsalze.

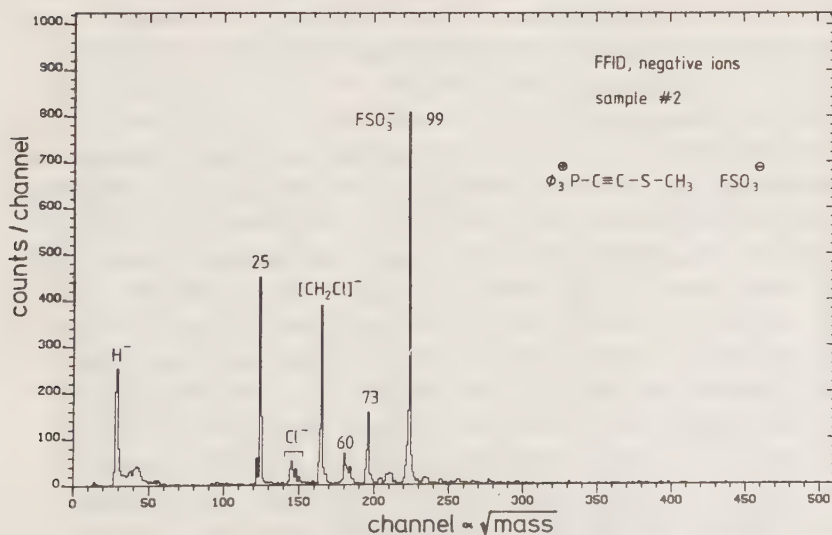


Abb. (AII.6): FFID-Spektrum negativer Ionen von Probe 2 der untersuchten Triphenylphosphoniumsalze.

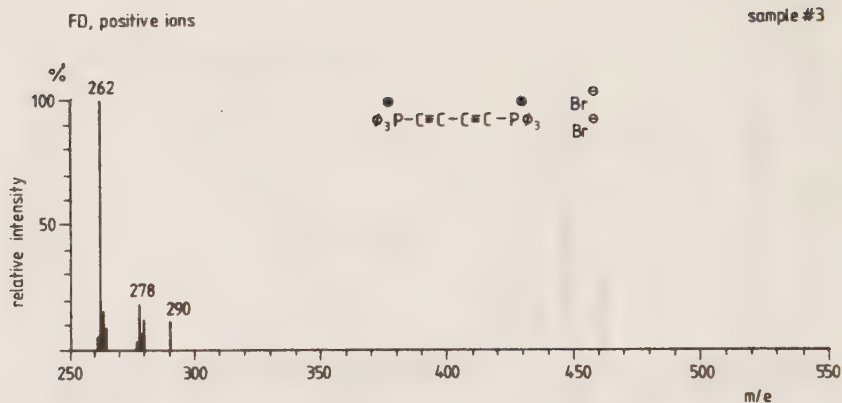


Abb. (AII.7): FD-Spektrum von Probe 3 der untersuchten Triphenylphosphoniumsalze.

Für die Probe 3 wurde die Struktur $\phi_3P^+-C\equiv C-C\equiv C-P\phi_3^+ 2Br^-$ vermutet. Das FD-Spektrum zeigt allerdings nur die Phosphin- und Phosphinoxidlinien und eine Linie bei $m = 290$ (Abbildung AII.7)). Das FFID-Spektrum hingegen ist reich an Linien. Genauere Analyse dieser Linien zeigte, daß Probe 3 keine einheitliche Substanz, sondern ein Gemisch aus verschiedenen Zwischenstufen der Synthese darstellt. Die Synthese ist über die Stufen $H-C\equiv C-C\equiv C-Br$ und $Br-C\equiv C-C\equiv C-Br$ und Substitution von Br durch $P\phi_3$ abgelaufen. So findet man entsprechende Linien für die unvollständig (unsymmetrisch abgelaufene) Synthese, wie $\phi_3P^+-C\equiv C-C\equiv C-Br$ und $\phi_3P^+-C\equiv C-C\equiv C-H$. Die Peaks für $m = 571$ und $m = 494$ sind ein Indiz dafür, daß die Probe auch das Endprodukt erhält: man kann sie dem Kation und einem Fragment des Kations (Abspaltung eines Phenylrings), evtl. unter Verlust von jeweils einem weiteren H^+ , zuordnen. Das FFID-Spektrum der negativen Ionen (Abbildung (AII.8)) zeigt erwartungsgemäß starke Br^- -Linien, die Lösungsmittellinien und einige nicht weiter analysierte Fragmentlinien.

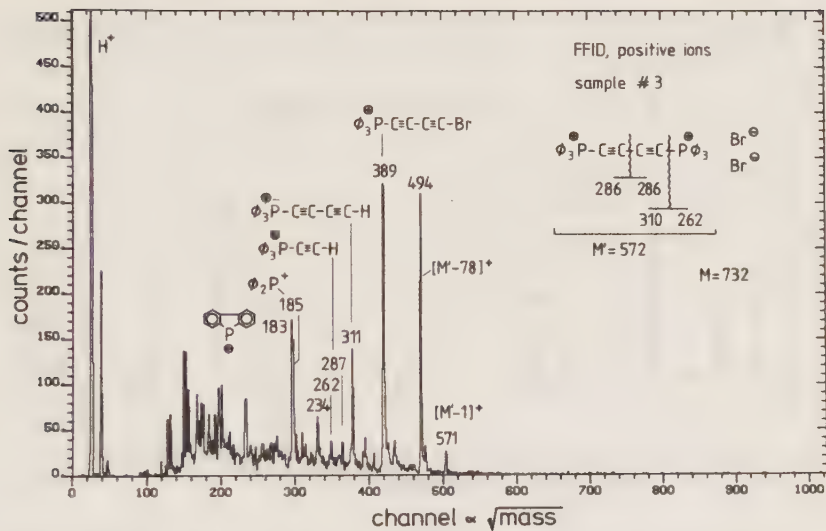


Abb. (AII.8): FFID-Spektrum positiver Ionen von Probe 3 der untersuchten Triphenylphosphoniumsalze.

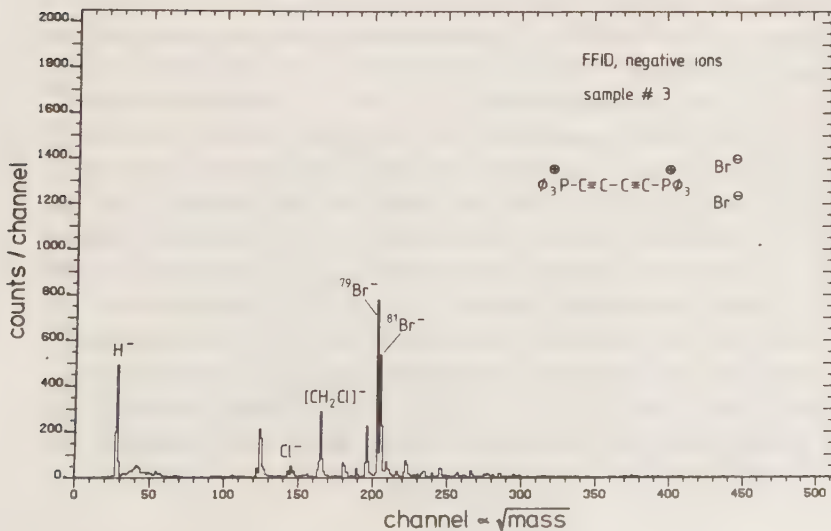


Abb. (AII.9): FFID-Spektrum negativer Ionen von Probe 3 der untersuchten Triphenylphosphoniumsalze.

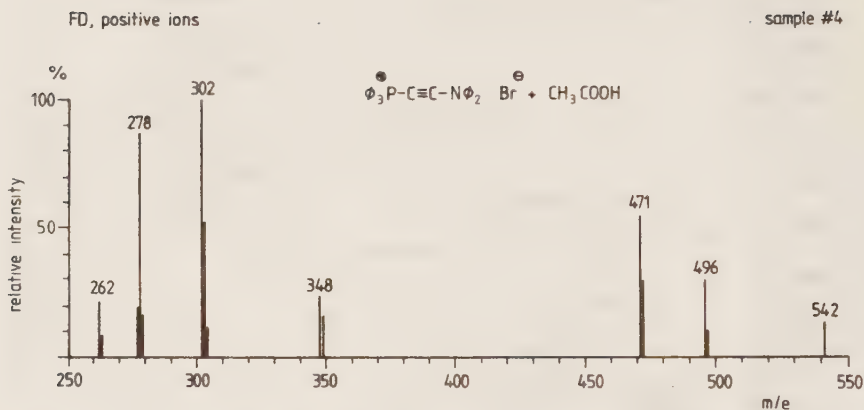


Abb. (AII.10): FD-Spektrum von Probe 4 der untersuchten Triphenylphosphoniumsalze.

Bei Probe 4 war bei der Synthese die Umsetzung von $\phi_3\text{P}^+-\text{C}\equiv\text{C}-\text{N}\phi_2$ mit CH_3COOH versucht worden, die evtl. zu einer Anlagerung der Essigsäure führen sollte. FD-Spektren (Abbildung (AII.9)) und FFID-Spektren (Abbildung (AII.10)) sind in diesem Fall sehr ähnlich im Massenbereich bis etwa $m = 350$. Für $m > 450$ treten Linien in den gleichen Massenbereichen auf, die sich allerdings um einiges in ihren Massenzahlen unterscheiden. Das könnte ein Hinweis dafür sein, daß hier die Fragmentierungen bei FD und FFID unterschiedlich ablaufen. Daß die Umsetzung mit der Essigsäure zumindest teilweise erfolgt ist, läßt sich daraus schließen, daß bei der FFID nur sehr schwach und bei der FD überhaupt keine Linie bei $m = 454$ zu finden ist (Kation der Ausgangsverbindung), aber bei höheren Massenzahlen Peaks auftreten. Allerdings liefert keine der beiden Methoden einen Hinweis auf das zu erwartende Kation ($m = 514$) oder das molekulare Ion ($M = 593/595$). Das FFID-Spektrum der negativen Ionen (Abbildung (AII.11)) zeigt wieder die Br^- -Anionen, die üblichen Verunreinigungen und Fragmente, die noch näher zu analysieren sind.

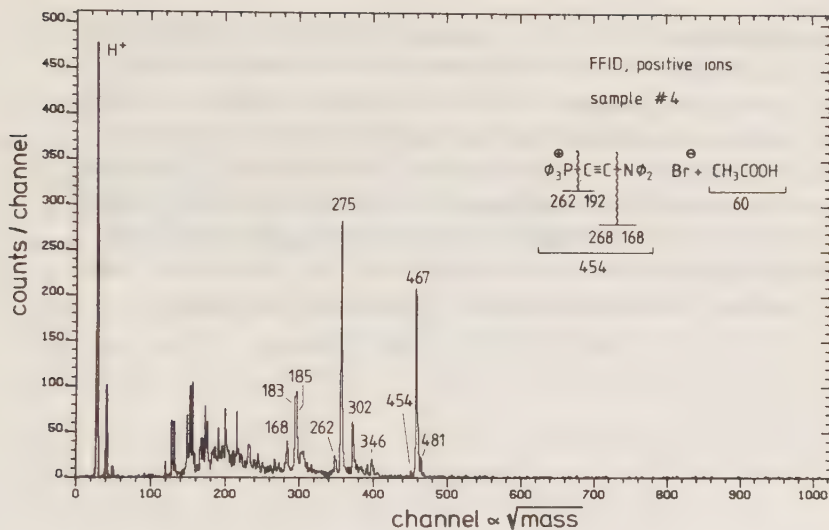


Abb. (AII.11): FFID-Spektrum positiver Ionen von Probe 4 der untersuchten Triphenylphosphoniumsalze.

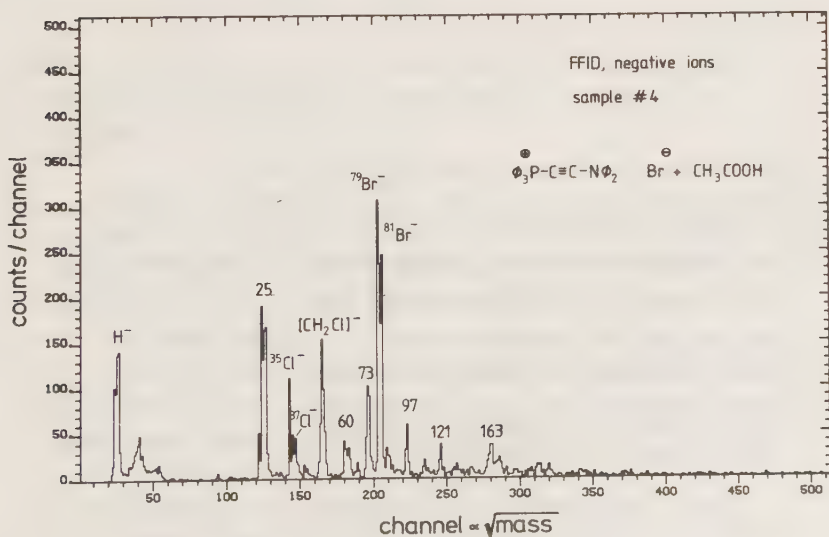


Abb. (AII.12): FFID-Spektrum negativer Ionen von Probe 4 der untersuchten Triphenylphosphoniumsalze.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die FFID positive Resultate bei der Untersuchung von Phosphoniumsalzen liefert. Bei allen vier untersuchten Proben konnten Spektren erhalten werden, die FD-Spektren sehr ähnlich sind (Proben 2 und 4), oder sogar wesentlich mehr Informationen lieferten (Proben 1 und 3). Fragmentierungen scheinen ähnlich denen von EI und FD zu verlaufen, allerdings zeigen sich auch einige Unterschiede (z.B. Probe 1 und 4). Um darüber mehr zu lernen, sind systematische Vergleiche notwendig.

- [1] H.J. Bestmann, Angew. Chem. 89, 361 (1977)
- [2] G. Wittig and U. Schöllkopf, Ber. 87, 1318 (1954)
- [3] Die Proben wurden uns freundlicherweise von Herrn Kisielowsky zur Verfügung gestellt.
- [4] Die EI- und FD-Spektren wurden uns freundlicherweise von Herrn Dr. Haag überlassen.
- [5] D. Hoßbach, Diplomarbeit, Erlangen
(noch nicht fertiggestellt)

III. Verzeichnis der HIID-Literatur

In diesem Verzeichnis ist die Literatur zusammengestellt, die sich speziell mit den Phänomenen der schwerioneninduzierten Desorption beschäftigt. Dabei wurden die zahlreichen Tagungsbeiträge, sowie Zulassungsarbeiten, Diplomarbeiten und Dissertationen nicht berücksichtigt.

- D.F. Torgerson, R.P. Skowronski, and R.D. Macfarlane, New Approach to the Mass Spectroscopy of Non-Volatile Compounds, Biochem. Biophys. Res. Commun. 60, 616-621 (1974)
- R.D. Macfarlane and D.F. Torgerson, ^{252}Cf -Plasma Desorption Time-Of-Flight Mass Spectrometry, Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. 21, 81-92 (1976)
- R.D. Macfarlane and D.F. Torgerson, Ion-Temperature Measurements of Fission-Fragment Tracks in CsBr Films, Phys. Rev. 36, 486-488 (1976)
- R.D. Macfarlane and D.F. Torgerson, Californium-252 Plasma Desorption Mass Spectroscopy, Science 191, 920-925 (1976)
- O. Becker, N. Fürstenau, F.R. Krueger, G. Weiß and K. Wien, Ionisation of Non-Volatile Organic Compounds by Fast Heavy Ions and their Separation by Mass Spectrometry, Nucl. Instr. Meth. 139, 195-201 (1976)
- F.R. Krueger, Spaltfragment-induzierte Desorptions-Massenspektrometrie nichtflüchtiger dünn-schicht-chromatographisch getrennter Substanzen, Chromatographia 10, 151-153 (1977)
- N. Fürstenau, W. Knippelberg, F.R. Krueger, G. Weiß, and K. Wien, Experimental Investigation about the Mechanism of Fission-Fragment Induced Desorption, Z. Naturforsch. 32a, 711-719 (1977)

- F.R. Krueger, Zum Mechanismus der Spaltfragment-induzierten Desorption, Z. Naturforsch. 32a, 1084-1092 (1977)
- O. Becker, N. Fürstenau, W. Knippelberg and F.R. Krueger, Mass Spectra of Substances Ionized by Fission Fragment Induced Desorption, Org. Mass Spectrom. 12, 461-464 (1977)
- N. Fürstenau, A Method for the Study of Correlated Events in Time-of-Flight Mass-Spectrometry and its Application to Fission-Fragment Induced Desorption, Z. Naturforsch. 33a, 563-570 (1978)
- F.R. Krueger and K. Wien, High Energy Süttering from Cleaned Metal Foils, Z. Naturforsch. 33a, 638-643 (1978)
- F.R. Krueger, Fast Ion Induced Desorption and Collective Electronic Perturbation at the Surface, Surf. Sci. 86, 246-256 (1979)
- R.D. Macfarlane, ²⁵²Cf-Plasma Desorption Mass Spectrometry (PDMS) of Antibiotic Molecules, National Bureau of Standards Special Publication 519, 673-677 (1979)
- C.J. McNeal and R.D. Macfarlane, E.L. Thurston, Thin Film Deposition by the Electroscopy Method for Californium-252 Plasma Desorption Studies of Involatile Molecules, Anal. Chem. 51, 2036-2039 (1979)
- B. Schueler, F.R. Krueger, Spectra of Quaternary Ammonium Salts Taken by Fission-Fragment and Laser-Induced Desorption, Org. Mass Spectrom. 14, 439-441 (1979)
- P. Dück, W. Treu, W. Galster, H. Fröhlich and H. Voit, Heavy Ion Induced Desorption of Organic Compounds, Nucl. Instr. Meth. 168, 601-605 (1980)

- R.D. Macfarlane, ²⁵²Cf-Plasma Desorption Mass Spectrometry, Biochemical Applications of Mass Spectrometry (Supplement), Waller & Dermer Ed., J. Wiley & Sons, New York 1980
- K. Wien, O. Becker, P. Daab and D. Nederveld, Experimental Investigations of Fission Fragment and Alpha-Recoil Induced Ejection of Secondary Ions, Nucl. Instr. Meth. 170, 477-481 (1980)
- R.D. Macfarlane, D. Uemura, K. Ueda, and Y. Hirata, ²⁵²Cf-Plasma Desorption Mass Spectrometry of Palytoxin, J. Am. Chem. Soc. 102, 875-876 (1980)
- C.J. McNeal, S.A. Narang, R.D. Macfarlane, H.M. Hsiung, and R. Brousseau, Sequence Determination of Protected Oligodeoxyribonucleotides Containing Phosphotriester Linkages by Californium-252 Plasma Desorption Mass Spectrometry, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 77, 735-739 (1980)
- P. Dück, W. Treu, H. Fröhlich, W. Galster and H. Voit, Desorption of Organic Compounds from Solid Surfaces by Bombardment with Heavy Ions From a Tandem Accelerator, Surf. Sci. 95, 603-613 (1980)
- J.E. Hunt, R.D. Macfarlane, J.J. Katz, and R.C. Dougherty, Self-Assembled Chlorophyll α Systems as Studied by Californium-252 Plasma Desorption Mass Spectroscopy, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 77, 1745-1748 (1980)
- J.E. Griffith, R.A. Weller, L.E. Seiberling, and T.A. Tombrello, Sputtering of Uranium Tetrafluoride in the Electronic Stopping Region Rad. Eff. 51, 223 (1980)

- B. Schueler and F.R. Krueger, Comparative Study of Pulsed Laser and Fission Fragment Induced Desorption with Nucleonic Compounds,
Org. Mass. Spectrom. im Druck (1980)
- L.E. Seiberling, J.E. Griffith, and T.A. Tombrello,
A Thermalized Ion Explosion Model for High Energy Sputtering and Track Registration,
Rad. Eff. im Druck (1980)
- F.R. Krueger, Dynamic Desorption by Fluctuating Electric Fields - Non-Adiabatic Phenomena,
zur Veröffentlichung eingereicht bei
Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.
- Y. le Beyec, S. Della Negra, C. Deprun, P. Vigny,
and Y.M. Ginot,
zur Veröffentlichung eingereicht bei
Rev. Phys. Appl.

Herrn Prof. Dr. H. Voit danke ich für die Überlassung und Betreuung dieser Arbeit. Er verfolgte mit wachsendem Interesse die Experimente und half bei deren Durchführung mit, insbesondere auch durch eine Reihe wertvoller Anregungen. Die Diskussionen während der Abfassung der Dissertation waren eine große Hilfe.

Herrn Prof. Dr. R. D. Macfarlane und Herrn Dr. D. F. Torgerson danke ich für die freundliche Aufnahme während meines Aufenthaltes an der Texas A & M University in College Station, Texas. Von Herrn Prof. Dr. R. D. Macfarlane habe ich viel über die "Plasma Desorption" gelernt. Die Mitarbeiter des Cyclotron Institute der Texas A & M University unterstützten mich stets bereitwillig bei meinen dortigen Arbeiten.

Die Kameradschaft und die freundschaftliche Atmosphäre innerhalb der Schwerionengruppe in Erlangen waren eine wesentliche Voraussetzung für das Gelingen dieser Arbeit. Die Herren Dr. W. Treu, Dipl. Phys. H. Fröhlich und Dr. W. Galster unterstützten mich bei den Messungen. Herr Treu konzipierte den schnellen Startdetektor. Herr cand. phys. I. Riedmann befaßte sich mit der Targetherstellung.

Herrn Dr. Haag danke ich für die Tips und Hinweise zur Interpretation der Massenspektren der Phosphoniumsalze.

Für ihre Hilfsbereitschaft danke ich den Operateuren des Beschleunigers, den Angestellten der Werkstätten sowie Frau H. Löhner und Frau G. Chucholowius.

Frau C. Cetin fertigte die sehr sorgfältige Abschrift des Manuskripts an.

Zur Durchführung der Arbeit standen Sachmittel der Deutschen Forschungsgemeinschaft zur Verfügung.

Lebenslauf

Peter Michael Dück

24. 4. 1949 geboren in Hof/Saale
Eltern: Otto Pittroff, Textilingenieur, verstorben
Rosa Herta Dück, kaufm. Angestellte
- 1955 - 1959 Volksschule in Nürnberg
- 1959 - 1966 Realgymnasium (später Willstätter-Gymnasium)
in Nürnberg
- 1966 - 1968 Wolfram-v.-Eschenbach-Gymnasium in Schwabach
- Juli 1968 Reifeprüfung in Schwabach
- 1964 - 1969 Besuch des Konservatoriums Nürnberg
- 1968 - 1975 Physikstudium an der Friedrich-Alexander-
Universität Erlangen-Nürnberg
- August 1969] studentische Hilfskraft am Rechenzentrum der
- März 1972] Universität Erlangen-Nürnberg
- April 1971 Vordiplomprüfung
- August 1975 Diplomprüfung
- Dez. 1975] Förderung nach GraFÖG
- Nov. 1977]
- Juli 1976] Research Assistant an der Texas A & M University
- Sept. 1977]
- ab Okt. 1977 Wissenschaftlicher Angestellter bei
Herrn Dr. Voit am Physikalischen Institut
der Universität Erlangen-Nürnberg

Erlangen, im November 1980

Copy-Center 2000

852 ERLANGEN · Obere Karlstr. 30
Tel. 09131-26197